BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †

PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

NEUNTER BAND

ISOCYCLISCHE MONOCARBONSÄUREN
UND POLYCARBONSÄUREN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1926

Mitarbeiter:

Georg Cohn
Cornelia Loria
Konrad Ilberg
Gregor Brillant
Fritz Höhn
Marie Stojanová
Otto Sachtleben
Karl Ott
Elisabeth Materne

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

IV. Carbonsäuren.

C. Tricarbonsäuren.

D. Tetracarbonsäuren.

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	m-	= meta-
ac.	= alicyclisch	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
äther.	= ätherisch	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
akt.	= aktiv	ms-	= meso-
alkal.	= alkalisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
alkoh.	= alkoholisch	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
ang.	= angular	o-	= ortho-
Anm.	= Anmerkung	opt.-akt.	= optisch aktiv
ar.	= aromatisch	p-	= para-
asymm.	= asymmetrisch	prim.	= primär
Atm.	= Atmosphäre	%	= Prozent
B.	= Bildung	Prod.	= Produkt
bezw.	= beziehungsweise	racem.	= racemisch
D	= Dichte	s.	= siehe
D_4^{15}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	S.	= Seite
Darst.	= Darstellung	sek.	= sekundär
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. o.	= siehe oben
Einw.	= Einwirkung	Spl.	= Supplement
F	= Schmelzpunkt	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
gem.-	= geminus-	stdg.	= stündig
inakt.	= inaktiv	s. u.	= siehe unten
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	symm.	= symmetrisch
konz.	= konzentriert	Syst. No.	= System-Nummer[3]
korr.	= korrigiert	Temp.	= Temperatur
Kp	= Siedepunkt	tert.	= tertiär
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
lin.	= linear	V.	= Vorkommen
lin.-ang.	= linear-angular	verd.	= verdünnt
L.-R.-Bezf.	= Bezifferung der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER[1])	vgl. a.	= vergleiche auch
L.-R.-Name	= Systematischer Name der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER[2])	vic.-	= vicinal-
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wässerig
		Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 4.
[2]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 11.
[3]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

ZWEITE ABTEILUNG.

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

IV. Carbonsäuren.

Nomenklatur (vgl. dazu Bd. II, S. 1—5). Nach Genfer Grundsätzen würden sich in Analogie mit Namen wie Methyl-cyclohexan, Methylol-cyclohexan, Methylal-cyclohexan für die alicyclischen Carbonsäuren Namen wie Methylsäure-cyclohexan ergeben. Derartige Namen haben sich indessen nicht eingebürgert.

Für Carbonsäuren der alicyclischen wie der aromatischen Reihe lassen sich in vielen Fällen bequeme und deutliche Namen bilden, wenn man sie als **Carboxyl-Substitutionsprodukte von cyclischen Kohlenwasserstoffen** auffaßt und deren Namen zugrunde legt. Beispiele:

H_2C, H_2C $>CH\cdot CO_2H$: Cyclopropan-carbonsäure;

$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CH_2 \\ CH_2\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$: 5-Methyl-2-methoäthyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), p-Menthan-carbonsäure-(3);

$HC<\begin{matrix}CH - CH \\ CH_2 - CH_2\end{matrix}>C\cdot CO_2H$: Cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(1);

$H_2C-C(CH_3)-CH_2$, $C(CH_3)_2$, H_2C-CH — $CH\cdot CO_2H$: 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), Camphan-carbonsäure-(3);

CH_3, CH_3-⬡-CO_2H, CH_3 : 1.3.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(2), Mesitylen-eso-carbonsäure;

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$: α-Phenyl-butan-β-carbonsäure;

CO_2H, ⬡—⬡ : Diphenyl-carbonsäure-(2);

$C_6H_5\cdot C(CO_2H):C(CO_2H)\cdot C_6H_5$: Stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure, $\alpha.\beta$-Diphenyl-äthylen-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure;

⬡$<\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$: Hydrinden-carbonsäure-(2);

HO_2C-⬡⬡-CO_2H : Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5);

CO_2H, CH, ⬡⬡ : Fluoren-carbonsäure-(9).

Oft ist es praktisch und übersichtlich, Benennungen zu wählen, welche die cyclischen Carbonsäuren als durch cyclische Radikale substituierte acyclische Carbonsäuren kennzeichnen, z. B.:

$H_2C{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Cyclohexylessigsäure;

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Phenylessigsäure;

$(C_6H_5)_2CH\cdot CO_2H$: Diphenylessigsäure;

[Strukturformel] : Diphenylenessigsäure;

[Strukturformel] : o-Phenylendiessigsäure;

[Strukturformel] $-CH_2\cdot CO_2H$: α-Naphthylessigsäure;

$H_2C-CH_2-CH_2$, $H_2C-CH_2-CH_2$ $>C:CH\cdot CO_2H$: Cycloheptylidenessigsäure, Suberylidenessigsäure;

[Strukturformel] $-CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$: β-m-Tolyl-propionsäure;

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$: α.β-Diphenyl-propionsäure, Phenyl-benzyl-essigsäure;

$C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)_2$: Benzalmalonsäure.

Eine gewisse Schwierigkeit ergibt sich für die Benennung mancher cyclischen Carbonsäuren aus dem Umstande, daß brauchbare Radikalbezeichnungen fehlen, sowohl für manche Kohlenwasserstoffreste [1]) wie:

[Strukturformeln]

als auch für einwertige und zweiwertige Reste von Carbonsäuren wie: $-CH_2\cdot CO_2H$, $-CH(CH_3)\cdot CO_2H$, $>C\cdot CO_2H$ (vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 3). In solchen Fällen kann man — allerdings nicht ganz einwandfrei gestaltete — Namen gebrauchen wie:

$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=}C(CO_2H)$, $HC{=}C(CH_3)$ $>CH_2$: 4-Methyl-cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2);

$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=}C(CO_2H)$, $HC{=}C(CH_3)$ $>C:CH_2$: 4-Methyl-fulven-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2);

[Strukturformel] $C_6H_4\cdot CO_2H$ (dreifach) : symm. Benzol-tri-p-benzoesäure.

Ähnliche Benennungen sind auch in einfacheren Fällen angewandt worden, z. B.:

$H_2C{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$: 1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(3);

$CH_3\cdot HC{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH}{>}C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$: 1-Methyl-cyclohexen-(3)-[α-propionsäure]-(4).

Namen dieser Art haben sich besonders bei den alicyclischen Oxy-, Oxo- und Oxy-oxo-carbonsäuren (s. dort) eingebürgert.

---

[1]) Vgl. dazu die Vorschläge in der Abhandlung von R. STELZNER und HEDW. KUH in der Einleitung zu Bd. III der „Literatur-Register der Organischen Chemie" [Berlin 1921], S. (8)—(9).

Eine Möglichkeit, korrekte Namen für Carbonsäuren zu bilden, bietet der Gebrauch der Radikalbezeichnung „Carboxy", z. B.:

$C_6H_4(CO_2H)\text{-}CH_2\cdot CO_2H$: 2-Carboxy-phenylessigsäure;

$HO_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$: Bis-[4-carboxy-benzyl]-essigsäure;

$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\text{-}C_6H_3(CO_2H)\text{-}CO_2H$: β-Phenyl-β-[2.4-dicarboxy-phenyl]-propionsäure.

Diese Carboxy-Namen erweisen sich indessen als wenig geeignet, wenn Abwandlungsformen der Carboxylfunktion wie Chloride, Amide usw. zu benennen sind. Bedürfnissen dieser Art genügen in manchen Fällen besser Namen wie:

$C_6H_4(CO_2H)\text{-}CH_2\cdot CO_2H$: Phenylessigsäure-o-carbonsäure,

wovon sich z. B. die Namen Phenylessigsäure-o-carbonsäureamid und Phenylessigsäureamid-o-carbonsäure ableiten lassen.

Für viel bearbeitete Carbonsäuren hat man Trivialnamen zur Verfügung; die bekanntesten sind:

$C_6H_5\cdot CO_2H$: Benzoesäure;
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$: o-, m- und p-Toluylsäure;
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$: α-Toluylsäure;
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H$: Zimtsäure;
$C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$: Atropasäure;
$C_{10}H_7\cdot CO_2H$: α- und β-Naphthoesäure;
$H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C\text{—}CH(CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$: Camphersäure;
$C_6H_4(CO_2H)_2$: o-Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure;
$HO_2C\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$: Diphensäure.

Diese dienen ihrerseits vielfach als Ausgangspunkte für halbrationelle Namen wie:

$C_2H_5\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$: 4-Äthyl-benzoesäure;
$H_2C<\begin{matrix}CH_2\text{—}CH\\CH_2\text{—}CH_2\end{matrix}>C\cdot CO_2H$: Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure;
$C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$: α-Phenyl-zimtsäure;
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Hydrozimtsäure;
$HO_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CH:CH\cdot CO_2H$: Zimtsäure-p-carbonsäure;
$C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$: Hydratropasäure;
$C_6H_4(CO_2H)\text{-}CH_2\cdot CO_2H$: Homophthalsäure.

Zu erwähnen sind noch die gebräuchlichen Radikal-Bezeichnungen:

$C_6H_5\cdot CO\text{—}$: Benzoyl;
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\text{—}$: o-, m- und p-Toluyl;
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\text{—}$: Phenacetyl;
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\text{—}$: Cinnamoyl;
$\text{—}CO\cdot C_6H_4\cdot CO\text{—}$: Phthalyl, Isophthalyl und Terephthalyl.

Über Nomenklatur von Oxy-carbonsäuren, Oxo-carbonsäuren und Oxy-oxo-carbonsäuren s. Syst. No. 1051, 1282, 1395.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Cyclopropancarbonsäure, Äthylenessigsäure $C_4H_6O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$.

Zur Konstitution vgl. PERKIN, *B.* **18**, 1738; AUTENRIETH, *B.* **38**, 2539. — *B.* Beim Erhitzen von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (FITTIG, RÖDER, *A.* **227**, 24; PERKIN, *Soc.* **47**, 815; AUTENRIETH, *B.* **38**, 2548; RUPE, *A.* **327**, 182), neben Butyrolacton (F., Rö.). Aus Cyclopropancarbonsäurenitril (s. u.) durch Kochen mit wäßr. Kalilauge (HENRY, *R.* **18**, 229; *C.* **1899** I, 975). — Krystalle. F: 18—19° (F., Rö.), 16—17° (H.). Kp: 182—184° (P., *Soc.* **47**, 815), 181—182,5° (BRÜHL, *B.* **32**, 1225), 180—181° (F., Rö.). Verflüchtigt sich beim Stehen im Exsiccator sehr rasch (F., Rö.). D_4^4: 1,1024; D_{15}^{15}: 1,0923; D_{25}^{25}: 1,0848 (P., *Soc.* **67**, 117); $D_4^{17,1}$: 1,0907; D_4^{20}: 1,0879 (B.). Etwas löslich in Wasser (P., *Soc.* **47**, 816). $n_\alpha^{17,1}$: 1,43488; $n_D^{17,1}$: 1,43754; $n_\beta^{17,1}$: 1,44363; $n_\gamma^{17,1}$: 1,44856 (B.). Magnetische Rotation: P., *Soc.* **67**, 117. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,44\times10^{-5}$ (DALLE, *C.* **1902** I, 914), $1,71\times10^{-5}$ (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **83**, 1379), $1,50\times10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1386; *C.* **1909** I, 532). — Die Lösung in CS_2 absorbiert in der Kälte kein Brom (F., Rö., *A.* **227**, 25; P., *Soc.* **47**, 816); beim Erwärmen mit Brom erfolgt langsam Entwicklung von Bromwasserstoff (P., *Soc.* **47**, 816). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 175° zu γ-Brom-buttersäure (P., *Soc.* **67**, 118). Gibt mit Brom und Phosphor das Bromid der α.γ-Dibrom-buttersäure (KISHNER, Ж. **41**, 660; *C.* **1909** II, 1130). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 170—180° Cyclopropancarbonsäureanilid (AU.). — $AgC_4H_5O_2$. Nadeln (aus Wasser); sehr wenig löslich in heißem Wasser (P., *Soc.* **47**, 816). — $Ca(C_4H_5O_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln (F., Rö.). Reichlich löslich in Wasser (P., *Soc.* **47**, 816). — $Ba(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (F., Rö.).

Äthylester $C_6H_{10}O_2 = C_3H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Cyclopropancarbonsäure mit Äthyljodid (PERKIN, *B.* **18**, 1738; *Soc.* **47**, 817). Aus Cyclopropancarbonsäurechlorid mit absol. Alkohol (KISHNER, Ж. **37**, 306; *C.* **1905** I, 1703). — Flüssig. Kp: 133—134° (P.); Kp_{745}: 134°; D_4^{15}: 0,9681; n_D^{15}: 1,4217 (K., Ж. **33**, 377; *C.* **1901** II, 579). — Wird beim Kochen mit Brom sehr schwer angegriffen (P.). Liefert bei der Einw. von Natrium und absol. Alkohol Cyclopropylcarbinol (DEMJANOW, FORTUNATOW, *B.* **40**, 4397; Ж. **39**, 1087). Gibt mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl-cyclopropyl-carbinol (ALEXEJEW, Ж. **37**, 418; *C.* **1905** II, 403), desgl. mit Methylmagnesiumbromid (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 192).

Isobutylester $C_8H_{14}O_2 = C_3H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Cyclopropancarbonsäurechlorid auf Isobutylalkohol (DALLE, *C.* **1902** I, 913). — Farblose wenig riechende Flüssigkeit. Kp_{761}: 173—174°. D^{16}: 0,9208. Unlöslich in Wasser.

Cyclopropylcarbinester $C_8H_{12}O_2 = C_3H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_3H_5$. *B.* Bei Einw. von Cyclopropancarbonsäurechlorid auf Cyclopropylcarbinol (DALLE, *C.* **1902** I, 913). — Wenig riechende Flüssigkeit. Kp_{761}: 191°. D^{16}: 0,9972. Unlöslich in Wasser.

l-Menthylester $C_{14}H_{24}O_2 = C_3H_5\cdot CO_2\cdot HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH(CH_3)}{CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}\!>\!CH_2$. *B.* Man führt trocknes Natriumsalz der Cyclopropancarbonsäure durch Kochen mit $POCl_3$ in Benzol in das Chlorid über, gibt 1 Mol.-Gew. l-Menthol und 2 Mol-Gew. Pyridin hinzu und kocht dann 5—7 Stdn. (RUPE, *A.* **327**, 171, 182). — Kp_{14}: 135—135,5° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —68,53° (in Alkohol; p = 9,541).

Chlorid $C_4H_5OCl = C_3H_5\cdot COCl$. *B.* Aus Cyclopropancarbonsäure mit PCl_3 (HENRY, *C.* **1901** I, 1357; DALLE, *C.* **1902** I, 914; KISHNER, Ж. **37**, 305; *C.* **1905** I, 1703). — Kp_{760}: 119° (D.); Kp_{754}: 120—122° (H.); Kp_{739}: 118—119° (K.). D^{17}: 1,185 (D.); D_0^{20}: 1,1518 (K.).

Amid $C_4H_7ON = C_3H_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Cyclopropancarbonsäurechlorid mit wäßr. Ammoniak (DALLE, *C.* **1902** I, 913) oder in äther. Lösung mit trocknem Ammoniak (KISHNER, Ж. **33**, 379; **37**, 307; *C.* **1901** II, 579; **1905** I, 1704). — Krystalle (aus Äther). F: 120° (D.), 124—124,5° (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (D.). — Gibt mit Brom und Kalilauge Cyclopropylamin (Syst. No. 1594) (K.).

Nitril $C_4H_5N = C_3H_5\cdot CN$. *B.* γ-Chlor-butyronitril wird wiederholt über Kaliumhydrat destilliert (HENRY, *C.* **1898** II, 662; **1899** I, 975; *R.* **18**, 228) oder auf gegen 180° erhitztes gepulvertes KOH getropft (DALLE, *C.* **1902** I, 913). — Farblose, angenehm riechende, stechend schmeckende Flüssigkeit (H.). Kp_{760}: 135°. D^{16}: 0,911 (H.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Cyclopropancarbonsäure (H.).

2. Carbonsäuren $C_5H_8O_2$.

1. ***Cyclobutancarbonsäure*** $C_5H_8O_2 = H_2C<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1) durch Erhitzen auf 210—220° (PERKIN, *Soc.* **51**, 8). Durch Verseifung ihres Nitrils (FREUND, GUDEMAN, *B.* **21**, 2696; CARPENTER, P., *Soc.* **75**, 933). — *Darst.:* PERKIN, SINCLAIR. *Soc.* **61**, 40; RUPE, *A.* **327**, 183. — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch (P.) nach Buttersäure (BRÜHL, *B.* **32**, 1225). Kp_{760}: 195° (B.); Kp_{720}: 191° (P.) Kp_{15}: 96° (ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 4745). D^{15}_{15}: 1,0548; D^{20}_{20}: 1,05116; D^{25}_{25}: 1,04761 (P.); D^{11}_4: 1,0683; D^{20}_4: 1,0599 (Z., G.); $D^{16,6}_4$: 1,0570; D^{20}_4: 1,0538 (B.). $n^{16,6}_\alpha$: 1,44151; $n^{16,6}_D$: 1,44393; $n^{16,6}_\beta$: 1,44976; $n^{16,6}_\gamma$: 1,45453 (B.); $n^{25.5}_D$: 1,4403 (GLADSTONE, *Soc.* **51**, 11). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther usw. (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}82\times 10^{-5}$ (WALKER, *Soc.* **61**, 705), $1{,}80\times 10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1386; *C.* **1909** I, 532). Magnetische Rotation: P. — Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Cyclobutancarbonsäure entsteht ein Gemisch von Cyclobutanol und Cyclobutancarbonsäure-cyclobutylester (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **40**, 2596). Beim Glühen des Calciumsalzes mit gelöschtem Kalk entweichen Äthylen, Wasserstoff, etwas Kohlenoxyd und Methan, während Dicyclobutylketon und Methyl-cyclobutyl-keton überdestillieren (COLMAN, P., *Soc.* **51**, 229). Eine alkal. Permanganatlösung wirkt leicht auf Cyclobutancarbonsäure ein und erzeugt Oxalsäure (P.). Cyclobutancarbonsäure gibt bei der Reduktion mit HI n-Valeriansäure (KISHNER, Ж. **40**, 673; *C.* **1908** II, 1342). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jod auf dem Wasserbade ein Gemisch von Cyclobutanol und Cyclobutancarbonsäure-cyclobutylester (DE., DO.). Cyclobutancarbonsäure wird von Brom in der Kälte nicht angegriffen (P.). — $AgC_5H_7O_2$. Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (P.). — $Ca(C_5H_7O_2)_2 + 5\,H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (P.).

Äthylester $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Cyclobutancarbonsäure mit Äthyljodid (PERKIN, *Soc.* **51**, 12). Aus der Säure mit Alkohol + HCl (FREUND, GUDEMAN, *B.* **21**, 2696). — Bleibt bei 0° flüssig (P.). Kp_{720}: 151—151,5° (P.); Kp: 159° bis 162° (F., G.).

Cyclobutylester $C_9H_{14}O_2 = C_4H_7\cdot CO_2\cdot C_4H_7$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf cyclobutancarbonsaures Silber oder bei der Elektrolyse von cyclobutancarbonsaurem Kalium, neben Cyclobutanol (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **40**, 2595). — Wasserhelle Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp_{750}: 198,5—199°. In Wasser schwer löslich. — Wird durch 25%ige Kalilauge bei 110—120° verseift.

1-Menthylester $C_{15}H_{26}O_2 = C_4H_7\cdot CO_2\cdot HC<^{CH_2 - CH(CH_3)}_{CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Analog dem Cyclopropancarbonsäure-l-menthylester (S. 4). — Kp_{14}: 148° (korr.); $[\alpha]^{20}_D$: —69,09° (in Alkohol; p = 9,180) (RUPE, *A.* **327**, 183).

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3 = C_4H_7\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_4H_7$. *B.* Durch gemeinsame Destillation von Cyclobutancarbonsäurechlorid und cyclobutancarbonsaurem Natrium (FREUND, GUDEMAN, *B.* **21**, 2697). — Flüssig. Kp: 160°.

Chlorid $C_5H_7OCl = C_4H_7\cdot COCl$. *B.* Aus Cyclobutancarbonsäure mit PCl_3 (FREUND, GUDEMAN, *B.* **21**, 2697; PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 41). — Flüssig. Kp: 142—143° (F., G.); 137—139° (P., S.). — Durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther entsteht Methylolcyclobutan (PERKIN, *Soc.* **79**, 329).

Amid $C_5H_9ON = C_4H_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von cyclobutancarbonsaurem Ammonium auf 230—250° (FREUND, GUDEMAN, *B.* **21**, 2694). Aus Cyclobutancarbonsäurechlorid und Ammoniak (PERKIN, *Soc.* **65**, 958). — Tafeln (aus Äther). F: 152—153° (P.). Sublimierbar (P.). Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Benzol (F., GUD.), schwer in Äther (P.). — Liefert mit Kalilauge und Brom Cyclobutylamin (Syst. No. 1594) (F., GUD.; P.). Läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Äther in Methyl-cyclobutyl-keton überführen (ZELINSKY, GUTT, *B.* **41**, 2432).

Nitril $C_5H_7N = C_4H_7\cdot CN$. *B.* Aus Cyclobutancarbonsäureamid durch Destillation mit P_2O_5 (FREUND, GUDEMAN, *B.* **21**, 2696). Kleine Portionen (6 g) von 1-Cyan-cyclobutancarbonsäure-(1) werden über 160° erhitzt und schließlich mehrmals destilliert (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* **75**, 932). — Flüssig. Kp_{760}: 148—149° (C., P.); Kp: 150° (F., G.). — Gibt beim Verseifen Cyclobutancarbonsäure (F., G.; C., P.).

1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_5H_7O_2Br = H_2C<^{CH_2}_{CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 50 g Cyclobutancarbonsäure durch Behandlung mit 3 g rotem Phosphor und 150 g Brom und Zersetzung des 1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1)-bromids mit Wasser (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 42). — Tafeln. F: 48—50°. Kp_{70}: 150—155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Petroläther, schwer in Wasser.

Methylester $C_6H_9O_2Br = C_4H_6Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1)-bromid (s. im vorangehenden Artikel) mit Methylalkohol (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 43). — Flüssig. Kp_{100}: 117—119°.

Amid $C_5H_8ONBr = C_4H_6Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1)-bromid mit konz. Ammoniak (KISHNER, Ж. 36, 106; *C.* 1905 I, 1220). — Nadeln. F: 153°. Leicht löslich in Benzol, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

1.2.2-Tribrom-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_5H_5O_2Br_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr_2}{CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-cyclobuten-(1)-carbonsäure-(1) und Brom in Chloroformlösung (PERKIN, *Soc.* 65, 973). — Öl. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Wasser und Petroläther.

2. ***Cyclopropylessigsäure*** $C_5H_8O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brommethylcyclopropan (Bd. V, S. 18) durch Überführung in die magnesiumorganische Verbindung und Behandlung derselben mit CO_2 (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 41, 45). — $AgC_5H_7O_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser (DE., DO., *B.* 41, 45). — $Ca(C_5H_7O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$ (DE., DO., *B.* 41, 45, 764). Blättchen (aus Wasser).

3. ***2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_8O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot HC}{H_2C}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben γ-Valerolacton bei der trocknen Destillation von 2-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (Methylvinaconsäure). Man trennt die Verbindungen durch Sodalösung und reinigt die Säure in Form des Calciumsalzes (MARBURG, *A.* 294, 131). — Flüssigkeit, wie Buttersäure riechend. Erstarrt nicht bei —18°. Kp_{745}: 190—191° (korr.). D_4^0: 1,030; D_4^{19}: 1,015. Löslich in etwa 12 Tln. Wasser von 15°. — Mit Brom entsteht in Chloroformlösung ein gegen 55° schmelzendes Derivat. — $AgC_5H_7O_2$ (bei 75°). Krystallinischer Niederschlag Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_5H_7O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich. in Wasser. — $Ba(C_5H_7O_2)_2 + 2 H_2O$. Nädelchen. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 1,8 Tln. Wasser bei 22°.

3. Carbonsäuren $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Cyclopentancarbonsäure*** $C_6H_{10}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chlorcyclopentan, Magnesium und CO_2 in üblicher Weise (ZELINSKY, *B.* 41, 2627). Aus dem Cyclopentancarbonsäurenitril durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade (WISLICENUS, GÄRTNER, *A.* 275, 336). Beim Destillieren von Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 98). Man erhitzt 2 g Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) ca. 5 Stdn. mit 10 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und 2 g rotem Phosphor auf 190—195°; man destilliert das Produkt im Dampfstrome, extrahiert das Destillat mit Äther und behandelt die in Äther übergegangene jodhaltige Säure mit Natriumamalgam und Wasser (W., G.). — *Darst.* Man erhitzt das aus Cyclopentanon durch HCN-Anlagerung entstehende Nitril (vgl. W., G.) mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° und reduziert die so entstehende 1-Brom-cyclopentan-carbonsäure-(1) in Eisessig mit Zinkstaub (RUPE, LOTZ, *A.* 327, 184). — Flüssig. Riecht schweißartig (W., G.). F: —4° bis —3° (W., G.), —7° bis —9° (R., L.). Kp: 215,5° bis 216° (korr.) (Z.); Kp: 214—215° (W., G.); Kp_{14}: 112—113° (R., L.); Kp_{11}: 104° (Z.). D_4^4: 1,0540; D_{15}^{15}: 1,0452; D_{25}^{25}: 1,0385 (H., P.); D_4^{20}: 1,051 (Z.). Schwer löslich in Wasser (W., G.). $n_\alpha^{17,7}$: 1,45040; $n_D^{17,7}$: 1,45280; $n_\beta^{17,7}$: 1,45858 (H., P.); n_D^{18}: 1,4534 (Z.). Magnetische Rotation: H., P. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,24\times 10^{-5}$ (Z., ISGARYSCHEW, Ж. 40, 1386; *C.* 1909 I, 532). — $AgC_6H_9O_2$. Schuppen (aus Wasser). In heißem Wasser leicht löslich, in kaltem schwer (W., G.). — $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 5 H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser (W., G.). — $Ba(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$. Prismen. Verliert erst bei 140—150° das Krystallwasser (W., G.).

l-Menthylester $C_{16}H_{28}O_2 = C_5H_9\cdot CO_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CH(CH_3)}{CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Analog dem Cyclopropancarbonsäure-l-menthylester (S. 4). — Kp_{14}: 160,5—161° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —67,94° (in Alkohol; p = 9,139) (RUPE, LOTZ, *A.* 327, 185).

Chlorid $C_6H_9OCl = C_5H_9\cdot COCl$. *B.* Aus Cyclopentancarbonsäure mit PCl_3 (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 99). — Flüssig. Kp: 160—162°.

Amid $C_6H_{11}ON = C_5H_9\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit Ammoniak (ZELINSKY, *B.* 41, 2628). — Platten (aus Methylalkohol). F: 179° (korr.).

Nitril $C_6H_9N = C_5H_9 \cdot CN$. *B.* Aus Jodcyclopentan und Kaliumcyanid in 80%igem Alkohol bei 200° (WISLICENUS, GÄRTNER, *A.* **275**, 335). — Flüssig. Kp: 170—171°. — Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure die Säure.

1-Brom-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester $C_7H_{11}O_2Br$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man tröpfelt 15 g Brom in ein Gemisch aus 5 g Cyclopentancarbonsäure und 0,3 g rotem Phosphor und zerlegt das gebildete Bromid durch Methylalkohol (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 101). — Flüssig. Kp_{60}: 122—125°.

1.2-Dibrom-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_2Br_2$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot CHBr \\ H_2C — CH_2 \end{matrix} > CBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) und Brom (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 102). — Blättchen (aus Petroläther). Sintert bei 127° und schmilzt bei 134°. Schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Petroläther.

1.2.2-Tribrom-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_6H_7O_2Br_3$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot CBr_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > CBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) und Bromdämpfen (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 982). — Warzen (aus Ameisensäure). Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol und Äther.

2. ***1.1-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{10}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C \\ (CH_3)_2C \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Behandlung von (nicht rein dargestelltem) γ-Brom-β.β-dimethyl-buttersäure-äthylester (Bd. II, S. 337) mit den Natriumverbindungen von Cyanessigester oder Malonester oder Methylmalonester; man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (BLANC, *C. r.* **145**, 79; *Bl.* [4] **1**, 1245). — Öl von hervorstechendem Buttersäuregeruch. Kp_{10}: 100°. In der Kälte gegen $KMnO_4$ sehr beständig.

Äthylester $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_3H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Kp_{15}: 90° (B., *C. r.* **145**, 79; *Bl.* [4] **1**, 1245).

Amid $C_6H_{11}ON = (CH_3)_2C_3H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure durch Einw. von PCl_3 und Behandlung des entstandenen Chlorids mit NH_3 (B., *C. r.* **145**, 79; *Bl.* [4] **1**, 1246). — Tafeln (aus Alkohol). F: 177°. Ziemlich löslich in Wasser.

4. Carbonsäuren $C_7H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohexancarbonsäure, Hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{12}O_2$ = $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von trocknem Kohlendioxyd auf die äther. Lösung von Cyclohexylmagnesiumchlorid, erhalten in üblicher Weise aus Chlorcyclohexan und Magnesium (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 535). Aus Cyclohexylmagnesiumbromid und CO_2 (WAHL, MEYER, *C. r.* **145**, 193; *Bl.* [4] **3**, 958). Durch Einw. von CO_2 auf die aus 21 g Jodcyclohexan und 2,4 g Magnesium in Äther entstehende Lösung von Cyclohexylmagnesiumjodid (ZELINSKY, *B.* **35**, 2688). Aus 2-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 9) durch Behandlung mit Natriumamalgam; man reinigt die Säure zunächst durch Behandlung mit Permanganat, dann durch Überführung in das Calciumsalz oder den Äthylester (ASCHAN, *A.* **271**, 260). Durch Erhitzen von Cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1) mit konz. Jodwasserstoffsäure (Kp: 128°) auf 200° (ASCHAN, *A.* **271**, 261). Aus Benzoesäure durch Reduktion mit Wasserstoff in Äther in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **41**, 1479). Durch Erhitzen von Natriumbenzoat in komprimiertem Wasserstoff bei Gegenwart von Ni_2O_3 auf 300° (IPATJEW, PHILIPOW, *B.* **41**, 1006; Ж. **40**, 507; *C.* **1908** II, 1098). Durch Behandlung von Benzoesäure mit Natrium in heißem Amylalkohol oder Caprylalkohol (MARKOWNIKOW, *B.* **25**, 3357). Bei der Destillation von Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 103). Bei ca. 8-stdg. Erhitzen von 1 g Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) mit 1 g rotem Phosphor und 5 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 190—200° (BUCHERER, *B.* **27**, 1231). Der Äthylester der Hexahydrobenzoesäure entsteht, wenn man den Äthylester der Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) mit P_2O_5 in den Ester der Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) überführt und diesen mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 130—180° hydriert (DARZENS, *C. r.* **144**, 330). Hexahydrobenzoesäure entsteht ferner aus Äthyläthersalicylsäure oder ihrem Äthylester mit Natrium und siedendem Amylalkohol (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 264). In gleicher Weise aus Anissäure (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 88), aus m-Amino-benzoesäure (BAUER, EINHORN, *A.* **319**, 341), aus p-Amino-benzoesäure und p-Dimethylamino-

benzoesäure (EINHORN, MEYENBERG, *B.* **27**, 2829). — *Darst.* Durch Reduktion von Benzoesäure mit Natrium in siedendem Amylalkohol (PERKIN, MATSUBARA, *Soc.* **87**, 664). Man chloriert Naphthabenzin (Cyclohexan) (Kp: 80—82°; D^{19}: 0,745—0,750), führt das Chlorcyclohexan (Kp: 141—143°) mit Magnesium in Gegenwart von etwas Jod in Äther in Cyclohexylmagnesiumchlorid über und läßt Kohlendioxyd einwirken (ZELINSKY, D. R. P. 151880; *C.* **1904 II**, 70).

Durchsichtige Plättchen oder vierseitige zugespitzte Prismen. In festem Zustande fast geruchlos, geschmolzen von ranzigem, an Valeriansäure erinnerndem Geruch (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 91). F: 30,5—31° (BUCHERER), 30—31° (IPATJEW, PHILIPOW), 29—30° (ZELINSKY, D. R. P. 151880; *C.* **1904 II**, 70), 29° (LUMSDEN), 28° (ASCHAN, *A.* **271**, 262). Erstarrungspunkt: 31,1° (EIJKMAN, *C.* **1909 II**, 2146). Kp: 232—233° (korr.) (ASCHAN, *A.* **271**, 262); 235—236° (IPATJEW, PHILIPOW), 232—234° (HAWORTH, PERKIN), 232,5° (LUMSDEN), 231—232° (ZELINSKY, D. R. P. 151880; *C.* **1904 II**, 70); Kp_{15}: 122—124° (WAHL, MEYER); Kp_{14}: 121° (ZELINSKY, *B.* **35**, 2688); Kp_{13}: 115—117° (LUMSDEN); Kp_1: 100° (EIJKMAN). Schwer flüchtig mit Wasserdampf, aber leichter als Benzoesäure (MARKOWNIKOW). D_4^{15} (flüssig): 1,0480 (LUMSDEN); D_4^{32} (flüssig): 1,0344 (ZELINSKY, *B.* **35**, 2689); $D_4^{60,8}$: 0,9866 (EIJKMAN). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Benzin (MARKOWNIKOW), wenig löslich in Wasser (ASCHAN, *A.* **271**, 262). 100 g Wasser lösen bei 15° 0,201 g (LUMSDEN). $n_\alpha^{60,8}$: 1,43572 (EIJKMAN); n_D^{15}: 1,46952 (LUMSDEN); n_D^{32}: 1,4599 (ZELINSKY, *B.* **35**, 2689). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,34 \times 10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1380; *C.* **1909 I**, 531), $1,26 \times 10^{-5}$ (LUMSDEN). — Verkohlt mit konz. Schwefelsäure bei 135° (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1667). Gibt bei Destillation mit $ZnCl_2$ Methylcyclopentan (Bd. V, S. 27) (ZELINSKY, GUTT, *B.* **41**, 2075). Das Bariumsalz gibt bei der Destillation mit Natriummethylat ein Gemisch von Dihydro- und Tetrahydrobenzol (ZELINSKY, GUTT). Veresterungskonstante der Hexahydrobenzoesäure: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 319. Geschwindigkeit der Amidbildung: MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903 I**, 1121. — $AgC_7H_{11}O_2$. Schuppen (aus Wasser) (BUCHERER). — $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Prismen (aus 50%igem Alkohol) (ASCHAN, *B.* **24**, 1868; *A.* **271**, 263). — $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich (IPATJEW, PHILIPOW). — $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (MARKOWNIKOW). $^1/_2 H_2O$ entweicht beim Liegen an der Luft, der Rest bei 100° (BU.). — $Ba(C_7H_{11}O_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nädelchen (aus Wasser) (MA.). — Zinksalz. In kaltem Wasser viel löslicher als in heißem (MA.).

Methylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Hexahydrobenzoesäure mit Methyljodid (MARKOWNIKOW, *B.* **25**, 3361). Aus der Säure mit Methylalkohol und HCl oder H_2SO_4 (ASCHAN, *A.* **271**, 264). — Kp_{750}: 181—183° (korr.) (MA.); Kp: 179—180° (korr.) (A.); Kp: 183° (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 92); Kp_{15}: 73° (WAHL, MEYER. *Bl.* [4] **3**, 959). D_0^0: 1,0431 (MA.), 1,0138 (A.); D_4^{15}: 0,9954 (L.); D_{20}^{20}: 0,9864 (MA.), 0,9946 (A.). n_D^{15}: 1,45372 (L.).

Äthylester $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydrobenzoesäure mit Alkohol und HCl oder H_2SO_4 (ASCHAN, *A.* **271**, 264). Aus Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Behandlung mit P_2O_5 und Hydrierung des entstandenen Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 130—180° (DARZENS, *C. r.* **144**, 330). Aus Cyclohexylmagnesiumchlorid (erhalten aus Chlorcyclohexan mit Mg im Wasserstoffstrom) und Kohlensäurediäthylester (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **38**, 562). — Flüssig. Riecht intensiv und anhaftend nach Fettsäureestern (A.). Kp: 196,5° (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 92); Kp: 194,5—195,5° (korr.) (A.); Kp_{13}: 82—83° (WAHL, MEYER, *Bl.* [4] **3**, 959). D_4^0: 0,97230; D_4^{20}: 0,93624; D_{20}^{20}: 0,9597 (A.); D_4^{15}: 0,9672 (L.). n_D^{15}: 1,45012 (L.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol Hexahydrobenzylalkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 61). Läßt sich mit Essigsäureäthylester in Gegenwart von Natrium zu Hexahydrobenzoylessigsäureäthylester kondensieren (W., M., *C. r.* **145**, 193; *Bl.* [4] **3**, 959). Die Reaktion mit Methylmagnesiumjodid führt zu Dimethyl-cyclohexyl-carbinol (PERKIN, MATSUBARA, *Soc.* **87**, 668); analog entsteht mit Äthylmagnesiumbromid Diäthyl-cyclohexyl-carbinol (HELL, SCHAAL, *B.* **40**, 4166).

Propylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hexahydrobenzoesäure und Propylalkohol in Gegenwart von HCl (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 92). — Kp: 215,5°; D_4^{15}: 0,9530; n_D^{15}: 1,44862.

l-Menthylester $C_{17}H_{30}O_2 = C_6H_{11}\cdot CO_2\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH(CH_3)\\ CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Analog dem Cyclopropancarbonsäure-l-menthylester (S. 4). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48°; Kp_{12}: 170° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —59,11° (in Alkohol; p = 9,204) (RUPE, SILBERBERG, *A.* **327**, 171, 196).

Anhydrid $C_{14}H_{22}O_3 = C_6H_{11}\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Hexahydrobenzoesäure und Hexahydrobenzoylchlorid bei 100° (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 92). — Krystalle. F: 25°. Kp: 280—283°. D_4^{15}: 1,0585. n_D^{15}: 1,48189.

Chlorid $C_7H_{11}OCl = C_6H_{11}\cdot COCl$. *B.* Aus Hexahydrobenzoesäure und PCl_5 (V. MEYER, SCHARWIN, *B.* **30**, 1941). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 179° (V. M., SCH.); Kp: 184°; D_4^{15}: 1,0962; n_D^{15}: 1,47662 (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 92).

Amid $C_7H_{13}ON = C_6H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit wäßr. Ammoniak (ASCHAN, *A.* **271**, 264), das mit Ammoncarbonat gesättigt ist (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 92). Aus dem Methylester mit Ammoniak bei 100° (MARKOWNIKOW, *B.* **25**, 3362). — Prismen (aus Wasser). F: 184° (A.), 185—186° (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (A.).

Nitril $C_7H_{11}N = C_6H_{11}\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid durch Destillation mit P_2O_5 (DEMJANOW, Ж. **36**, 167; *C.* **1904** I, 1214). — Flüssig. Kp_{728}: 187—187,5°. D_0^{20}: 0,9269; D_{15}^{20}: 0,9184. — Läßt sich durch Natrium in Alkohol zu Hexahydrobenzylamin reduzieren.

1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-hexahydrobenzoesäure, Benzoesäure-hexachlorid $C_7H_6O_2Cl_6 = ClHC<\frac{CHCl\cdot CHCl}{CHCl\cdot CHCl}>CCl\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Benzonitril unter Wasser im direkten Sonnenlicht mit Chlor, erhitzt das entstandene Benzonitril-hexachlorid mit konz. Schwefelsäure auf 170—180° und läßt das erhaltene Benzamid-hexachlorid mit der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen (MATTHEWS, *Soc.* **77**, 1276). — Krystalle (aus Benzol). Einw. von kochendem Wasser: M.

Amid, Benzamid-hexachlorid $C_7H_7ONCl_6 = C_6H_5Cl_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Siehe die 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan-carbonsäure-(1). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 187—188°; unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in den meisten organischen Solvenzien; beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entstehen Gemische von Trichlorbenzoesäuren (M., *Soc.* **77**, 1275).

Nitril, Benzonitril-hexachlorid $C_7H_5NCl_6 = C_6H_5Cl_6\cdot CN$. *B.* Siehe 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan-carbonsäure-(1). — Krystalle (aus Eisessig). F: 157°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien (M., *Soc.* **77**, 1274). — Zersetzt sich beim Erhitzen in Salzsäure und Trichlorbenzonitril (M., *Soc.* **77**, 1274). Liefert mit alkoh. Natronlauge erst Trichlorbenzonitril und dann Trichlorbenzoesäure (M., *Soc.* **77**, 1274; **79**, 44). Durch Erwärmen mit Chinolin entsteht fast quantitativ das 2.3.5-Trichlor-benzonitril (M., *Soc.* **79**, 44).

1-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1-Bromhexahydrobenzoesäure $C_7H_{11}O_2Br = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt Brom auf rohes Hexahydrobenzoylchlorid (dargestellt aus einer der angewandten Brommenge äquimolekularen Menge der Säure mit PCl_5) 5 Stdn. bei 125° einwirken; das entstandene Chlorid der 1-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) zersetzt man durch 2-stdg. Erwärmen mit dem zehnfachen Volumen Ameisensäure (D: 1,2) im Wasserbade (ASCHAN, *A.* **271**, 265). — Blätter oder Prismen (aus Ameisensäure) von jodoformähnlichem Geruch. F: 63°. — Unbeständig. Alkoh. Kali erzeugt Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_9H_{15}O_2Br = C_6H_{10}Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *Darst.* 20 g Hexahydrobenzoesäure werden mit 35 g PCl_5 gemischt und kurz erhitzt; nach dem Abkühlen werden 10 ccm Brom zugegeben; es wird wieder erhitzt (15 Stdn. 100°) und schließlich das entstandene Chlorid der 1-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) in absol. Alkohol gegossen (PERKIN, MATSUBARA, *Soc.* **87**, 665). — Schweres Öl. Kp_{25}: 125—127° (Zers.). — Beim Erhitzen mit Diäthylanilin auf 180° entsteht Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester.

2-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Bromhexahydrobenzoesäure $C_7H_{11}O_2Br = H_2C<\frac{CH_2\cdot CHBr}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) mit 30 ccm Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt ist, 5 Stdn. lang auf 100° (ASCHAN, *A.* **271**, 275). — Prismen oder Blätter (aus Ameisensäure; D: 1.2). F: 108—109°. Fast unlöslich in kalter Ameisensäure. — Zerfällt beim Kochen mit Sodalösung in HBr und Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1).

3-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 3-Bromhexahydrobenzoesäure $C_7H_{11}O_2Br = H_2C<\frac{CHBr\cdot CH_2}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende Form, „trans"-Form. *B.* Entsteht neben der niedrigschmelzenden Form aus cis- oder trans-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 100° (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 489). — Vierseitige Platten (aus Benzol). F: 167°. Leicht löslich in kochendem Benzol, in Methylalkohol und Chloroform. — Beim Erhitzen mit Diäthylanilin entsteht Cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1).

b) Niedrigschmelzende Form, „cis"-Form. *B.* Aus dem Lacton der cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (P., T., *Soc.* **91**,

488). Aus cis- oder trans-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) und Bromwasserstoffsäure bei 100° (in beiden Fällen neben der hochschmelzenden Form) (P., T.) — Krystalle. F: 62—63°.

„trans"-4-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1), „trans"-4-Bromhexahydrobenzoesäure $C_7H_{11}O_2Br = BrHC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus trans-Cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (PERKIN, *Soc.* **85**, 431). — Farblose Platten (aus Petroläther). Sintert bei 160° und schmilzt bei 167°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, weniger in Petroläther. — Liefert, mit Sodalösung digeriert, Cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1).

1.2-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1.2-Dibrom-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{10}O_2Br_2 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CHBr}{CH_2—CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Vermischen von rohem Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-chlorid) erhalten aus Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) mit PCl_5) mit Brom; man kocht es 8—10 Stdn. lang mit Ameisensäure (D: 1,2) (ASCHAN, *A.* **271** 277). — Prismen oder Blätter (aus Benzol + Ligroin). F: 142°. Sublimiert schwer. — Beim Erwärmen mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Soda in wäßr. Lösung entsteht Cyclohexan-diol-(1.2)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1100).

2.3-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2.3-Dibrom-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{10}O_2Br_2 = H_2C<\frac{CHBr\cdot CHBr}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von etwas weniger als der berechneten Menge Brom, gelöst in dem 5fachen Vol. Chloroform, in eine stark gekühlte Lösung von 25 g roher Cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1) in 150 ccm Chloroform (ASCHAN, *A.* **271**, 246). — Prismen (aus benzolhaltigem Ligroin); Blätter (aus Eisessig + Wasser). F: 166°. Leicht löslich in Chloroform und in absol. Alkohol. — Gibt mit Natriumamalgam Cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1). Liefert beim Erwärmen mit überschüssiger Sodalösung das Lacton der 2-Brom-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 2460). Alkoholisches Kali erzeugt die Säure $H_2C<\frac{CH(O\cdot C_2H_5)—CH}{CH_2————CH_2}>C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1054).

3.4-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 3.4-Dibrom-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{10}O_2Br_2 = BrHC<\frac{CHBr\cdot CH_2}{CH_2—CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) und Brom in Chloroform (PERKIN, *Soc.* **85**, 433; P., TATTERSALL, *Soc.* **91**, 490). — Platten (aus Ameisensäure). F: 86°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther.

1.2.3.4-Tetrabrom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1.2.3.4-Tetrabrom-hexahydrobenzoesäure $C_7H_8O_2Br_4 = BrHC<\frac{CHBr\cdot CHBr}{CH_2——CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(1) mit einer Lösung von 2,6 Tln. Brom in Eisessig (EINHORN, *B.* **26**, 456). — Warzen (aus Benzol). F: 183°.

2. ***Cyclopentylessigsäure*** $C_7H_{12}O_2 = \frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Cyclopentylmalonsäure auf 180° (VERWEY, *B.* **29**, 1997). Aus [Cyclopenten-(2)-yl]-essigsäure durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 170—175° (EIJKMAN, *C.* **1909** II, 2146). Man behandelt Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester mit HBr in Eisessiglösung, reduziert die gebromte Verbindung mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung und verseift den erhaltenen Ester (WALLACH, FLEISCHER, *C.* **1907 II**, 53; *A.* **353**, 304). — Blättchen (W., F.). F: 13—14° (E.). Kp: 226—230° (W., F.); Kp_{24}: 139—140° (V.); Kp_{23}: 133—134° (E.). D_4^{18}: 1,0216; n_α^{18}: 1,45234 (E.). — $AgC_7H_{11}O_2$. Niederschlag. Nadeln (aus heißem Wasser) (V.).

Äthylester $C_9H_{16}O_2 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid (VERWEY, *B.* **29**, 1998). — Kp: 191—192°.

Amid $C_7H_{13}ON = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von NH_3 auf das Chlorid der Cyclopentylessigsäure (WALLACH, FLEISCHER, *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 304). — F: 143—145°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1.2-Dibrom-cyclopentyl-essigsäure $C_7H_{10}O_2Br_2 = \frac{H_2C\cdot CHBr}{H_2C—CH_2}>CBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder **[1-Brom-cyclopentyl]-bromessigsäure** $C_7H_{10}O_2Br_2 = \frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>CBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die ungesättigte Säure $C_7H_{10}O_2$ ([Cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure

oder Cyclopentylidenessigsäure) (S. 42) (WALLACH, *A.* **323**, 159; SPERANSKI, Ж. **34**, 21; *C.* **1902** I, 1222; W., SP., *C.* **1902** I, 1293). — F: 88°.

3. ***2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$.

a) ***2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) von Colman, Perkin*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1) (COLMAN, PERKIN, *Soc.* **53**, 194). Beim Kochen von 2-Methyl-1-äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester mit alkoh. Kali (C., P.). — Dickflüssig. Kp: 219,5—220,5°. D_{15}^{15}: 1,02054; D_{20}^{20}: 1,01739; D_{25}^{25}: 1,01438. Magnetische Rotation: C., P. Schwache Säure. — Nimmt in der Kälte kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom entweicht HBr. — $AgC_7H_{11}O_2$. Amorpher Niederschlag.

b) ***2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) von Aschan*** („Hexanaphthencarbonsäure") $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$. Ist stereoisomer mit der unter a) beschriebenen Säure (MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1224; Ж. **31**, 241; *C.* **1899** I, 1213; *A.* **307**, 367). — *V.* Im Erdöl von Baku (ASCHAN, *B.* **23**, 870). — Dickes Öl. Riecht nach Isovaleriansäure und zugleich harzartig (A.). Erstarrt nicht bei —10° (A.). Kp: 215—217° (korr.) (A.); Kp_{746}: 215—216° (M.). $D_{18,4}^{18,4}$: 0,95025 (A.); D_0^0: 0,9712; $D_0^{18,5}$: 0,9568; $D_{18,5}^{18,5}$: 0,9567 (M.). Starke Säure (A.). — Brom wirkt in der Kälte nicht ein; beim Erhitzen entweicht HBr (A.). — $NaC_7H_{11}O_2$ (bei 100°). Undeutliche Prismen (aus Alkohol). Zerfließlich (A.). — $KC_7H_{11}O_2$ (bei 110°) (A.). — $AgC_7H_{11}O_2$ (M.). — $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus kalten Lösungen). Scheidet sich beim Erhitzen der wäßr. Lösung z. T. amorph ab. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in kaltem Wasser (A.). — $Ba(C_7H_{11}O_2)_2$. Blätter (aus heißer Lösung). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser (A.). — $Cd(C_7H_{11}O_2)_2$ (bei 120°). Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser (A.).

Methylester $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. Öl. Kp: 165,5—167,5° (korr.) (ASCHAN, *B.* **23**, 870); Kp_{750}: 164—166° (MARKOWNIKOW, Ж. **31**, 244; *C.* **1899** I, 1213; *A.* **307**, 370). $D_{18,4}^{18,4}$: 0,90547 (A.); D_0^0: 0,9229; D_{20}^{20}: 0,9065 (M.).

Chlorid $C_7H_{11}OCl = CH_3\cdot C_5H_8\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure mit PCl_5 (ASCHAN, *B.* **23**, 874). — Kp: 167—169°.

Amid $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit Ammoniumcarbonat (ASCHAN, *B.* **23**, 874). Durch Behandlung der Säure mit NH_3 in Äther, Verdunsten des Äthers und Erhitzen des Rückstandes auf 230—240° im Druckrohr (MARKOWNIKOW, Ж. **31**, 244; *C.* **1899** I, 1213; *A.* **307**, 370). — Blätter (aus Wasser). F: 123,5° (A.), 121—123,5° (M.). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln (A.).

c) ***Derivate der 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{—}CH(CH_3) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$, ***von denen es ungewiß ist, ob sie sterisch der unter a) oder der unter b) aufgeführten Säure zuzuordnen sind.***

2.3-Dibrom-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_7H_{10}O_2Br_2 = \begin{matrix} BrHC\text{—}CBr(CH_3) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus der inaktiven 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1) in Chloroform mit Brom unter Eiskühlung (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 587). — Krystalle (aus Petroläther). Färbt sich bei ca. 150° dunkel, zersetzt sich bei ca. 164°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwer in kaltem Petroläther, Ameisensäure. — Zersetzt sich leicht beim Kochen mit methylalkoholischem Kali.

b) Aktive (?) Form. *B.* Aus linksdrehender 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1) und Brom in Eisessig (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* **305**, 256). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Schmilzt unter Zersetzung bei 150°.

3.4-Dibrom-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_7H_{10}O_2Br_2 = \begin{matrix} BrHC\text{—}CH(CH_3) \\ BrHC\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1) mit Brom in Chloroformlösung bei —10° (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 590). — Krystallkrusten (aus Petroläther). Schmilzt unscharf bei 106—108°.

4. ***3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$.
Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere

Reihen von 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäuren-(1) denkbar, jede eine inaktive, eine rechts- und eine linksdrehende Form umfassend. Über die sterischen Beziehungen der im folgenden unter a) aufgeführten aktiven Säure und der unter b) aufgeführten inaktiven Säure ist nichts bekannt.

a) ***Linksdrehende 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von 32 g linksdrehendem 3-Jod-1-methyl-cyclopentan (Bd. V, S. 27) und 3,7 g Mg in Äther, Einleiten von CO_2 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (ZELINSKY, *B.* **35**, 2690). — Flüssigkeit. Riecht scharf, charakteristisch wie Fettsäuren. Kp_{15}: 115—116°; D_4^{20}: 1,006; n_D^{20}: 1,4480; $[\alpha]_D$: —5,89 (Z., *B.* **35**, 2690). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,07\times10^{-5}$ (Z., ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1386; *C.* **1909** I, 532).

Chlorid $C_7H_{11}OCl = CH_3\cdot C_5H_8\cdot COCl$. Kp: 173—175° (ZELINSKY, *B.* **35**, 2691).

Amid $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 149—150° (ZELINSKY, *B.* **35**, 2691).

b) ***Inaktive 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1) (EULER, *B.* **28**, 2958). — Unangenehm riechendes Öl. Kp: gegen 200°. — $AgC_7H_{11}O_2$. Niederschlag. — $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Prismen.

5. ***2-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot HC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagdown}{\diagup}CH\cdot CO_2H$ (Ring: $(CH_3)_2CH\cdot HC$ und H_2C an $CH\cdot CO_2H$).

a) ***2-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) von Ipatjew*** $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_3H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methoäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (IPATJEW, Ж. **34**, 353; *C.* **1902** II, 106).

b) ***2-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) von Blanc*** $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_3H_4\cdot CO_2H$. Wahrscheinlich identisch mit der Säure von IPATJEW (BLANC, *C. r.* **145**, 80; *Bl.* [4] **1**, 1243). — *B.* Durch Reduktion von Isopropylbernsteinsäureanhydrid erhält man ein Gemisch von Lactonen, das bei sukzessiver Behandlung mit PBr_5 und absol. Alkohol ein Gemisch von γ-Brom-α-isopropyl-buttersäure-äthylester und γ-Brom-β-isopropyl-buttersäureäthylester liefert. Aus letzterem bildet sich bei Behandlung des Gemisches mit den Natriumverbindungen von Cyanessigester, Malonester oder Methylmalonester der Äthylester der 2-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1); man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (B.). — Öl von unangenehmem Buttersäuregeruch. Kp_{15}: 115°. — Beständig in der Kälte gegen $KMnO_4$.

Äthylester $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_3H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die vorhergehende Verbindung. — Kp_{10}: 90° (BLANC, *C. r.* **145**, 79; *Bl.* [4] **1**, 1243).

Amid $C_7H_{13}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_3H_4\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln. F: 166—167° (B., *C. r.* **145**, 80; *Bl.* [4] **1**, 1244).

6. ***Carbonsäure*** $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Man chloriert die Fraktion 80—85° von russischem Erdöl, behandelt die Chlorverbindung in Äther mit Magnesium bei Gegenwart von etwas Jod und läßt CO_2 auf die Lösung einwirken (ZELINSKY, D. R. P. 151880; *C.* **1904** II, 70). — Kp_{14}: 121—122°.

5. Carbonsäuren $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Cycloheptancarbonsäure, Suberancarbonsäure*** (Suberonsäure) $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (S. 44) mit Natriumamalgam (DALE, SCHORLEMMER, SPIEGEL, *Soc.* **39**, 541; *A.* **211**, 119) oder mit Natrium in Äthyl- oder Isoamylalkohol (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 141; BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 2008). Durch Reduktion von Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1) (S. 44) mit Natriumamalgam, Jodwasserstoffsäure usw., am besten mit Natrium in Isoamylalkohol (EI., WI., *A.* **280**, 141). Durch Reduktion von Cycloheptadiencarbonsäure (Hydrotropilidencarbonsäure) (S. 81) mit viel Natrium in Alkohol (WI., *B.* **31**, 2504). Bei der Reduktion der Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56° (β-Isophenylessigsäure) mit Natrium in Isoamylalkohol (EI., WI., *B.* **27**, 2824, 2829; vgl. WI., *B.* **31**, 2503). Durch Reduktion der Cycloheptatrien-carbonsäure vom Schmelzpunkt 32° (δ-Isophenylessigsäure) (Syst. No. 941) mit Natrium + Isoamylalkohol (EI., WI., *A.* **280**, 98, 141; vgl.

Wi., *B.* **31**, 2503). Durch Reduktion von Bromcycloheptencarbonsäure (F: 150—151°) (S. 45) mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (B., *B.* **31**, 2244). Durch Reduktion von Dibromcycloheptencarbonsäure (F: 164°) (S. 45) mit Natrium in Isoamylalkohol, neben einer bei 125—126° schmelzenden Säure $C_8H_{12}O_3$ (S. 45) (B., *B.* **31**, 2244). Aus dem Suberanaldehyd mittels Ag_2O (Wallach, *A.* **345**, 150). Man erhitzt eine Lösung von 3,9 g Natrium in 50 g absol. Alkohol mit 26 g Malonsäurediäthylester und 20 g 1.6-Dibrom-hexan, zerlegt das ölige Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation bei 40 mm Druck in zwei Anteile von Kp_{40}: 130—220° und 220—290°, verseift den ersteren mit alkoh. Kalilauge und erhitzt das entstandene Säuregemisch, in welchem Cycloheptan-dicarbonsäure-(1.1) enthalten ist, auf 200°. Aus dem zurückbleibenden Öl läßt sich durch fraktionierte Destillation Cycloheptancarbonsäure isolieren (Haworth, Perkin, *Soc.* **65**, 599). Durch Lösen von 25 g Bromcycloheptan mit 3,4 g Magnesium in Äther, Einleiten von CO_2 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (Zelinsky, *B.* **35**, 2691). — Farbloses, fettsäureähnlich, doch zugleich stechend riechendes Öl (B., J.). Erstarrt nicht bei —20° (Ei., Wi.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (D., Sch., Sp.). Kp: 248—250° (H., P.); Kp: 245—248° (unkorr.) (Ei., Wi.). Kp_{15}: 139° (Z.). D_4^{17}: 1,0354 (Z.). n_D^{17}: 1,4710 (Z.). Schwer löslich in Wasser (H., P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,22\times10^{-5}$ (Z., Isgaryschew, Ж. **40**, 1387; *C.* **1909** I, 532). — $AgC_8H_{13}O_2$ (Wa.). — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2$ (bei 140°). Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (Ei., Wi.). — Bariumsalz. Nädelchen (Z.).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (Einhorn, Willstätter, *A.* **280**, 133, 148). — Flüssig. Kp: 200—202°.

Amid $C_8H_{15}ON = C_7H_{13}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Cycloheptancarbonsäure mit PCl_5 und trägt das Reaktionsgemisch in sehr konz. Ammoniak ein (Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 2008; Willstätter, *B.* **31**, 2504). — Flache Nadeln (aus viel siedendem Wasser). F: 195° (Einhorn, W., *A.* **280**, 147; W.), 194—195° (B., J.), 193—194° (Zelinsky, *B.* **35**, 2691). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol (Ei., W.).

1-Chlor-cycloheptan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Cl = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}\!\!>CCl\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cycloheptanol-(1)-carbonsäure-(1) mit konz. Salzsäure auf 120—130° (Dale, Schorlemmer, Spiegel, *Soc.* **39**, 541; *A.* **211**, 119). — *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. Cycloheptanol-(1)-carbonsäure-(1) mit 3 Tln. PCl_5, trägt das entstandene Chlorid der 1-Chlor-cycloheptan-carbonsäure-(1) in Eiswasser ein und kocht mehrere Male kurz auf (Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 2007). — Blättchen (aus 15%igem Alkohol). F: 42—44° (unscharf) (B., J.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (D., Sch., Sp.). — Liefert mit Natronlauge oder mit alkoholischer Kalilauge Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (D., Sch., Sp.). — Ammoniumsalz. Blättchen (D., Sch., Sp.).

1-Brom-cycloheptan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}\!\!>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brom und Phosphor auf Cycloheptancarbonsäure; man zersetzt das entstehende Bromid durch Eingießen in heißes Wasser (Einhorn, Willstätter, *A.* **280**, 149; Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 2008; W., *B.* **31**, 2505). — Glänzende Nadeln (aus Ameisensäure). F: 89—91° (unscharf) (B., J.); 93—94° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin und heißer Ameisensäure (Ei., W.). — Beim Kochen mit Baryt entsteht Cycloheptanol-(1)-carbonsäure-(1) neben Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (W.), beim Kochen mit Chinolin Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (Ei., W.).

2-Brom-cycloheptan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CHBr \\ H_2C\cdot CH_2 - CH_2 \end{array}\!\!>CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 10 g Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) mit 50 ccm bei 0° gesättigter Eisessig-Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr im Wasserbade (Willstätter, *B.* **34**, 134; *A.* **317**, 239). — Farbloses, nicht krystallisierendes, charakteristisch riechendes Öl. Kp_{25}: 167—168°. — Beständig gegen Permanganat. Liefert beim Abspalten von HBr mittels Chinolins ein Gemenge von Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) und Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1), in dem die erste überwiegt.

1.2-Dibrom-cycloheptan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CHBr \\ H_2C\cdot CH_2 - CH_2 \end{array}\!\!>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zufügen von Brom zu einer Lösung von Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) in Eisessig + Ameisensäure (Buchner, Jacobi, *B.* **31**, 2008). — Krystallinische Masse (aus Ameisensäure). Schmilzt bei 135° (unter geringer Bräunung).

Tribromcycloheptancarbonsäure vom Schmelzpunkt 199°, [α-Isophenylessigsäure]-tris-hydrobromid $C_8H_{11}O_2Br_3 = C_7H_{10}Br_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen der bei 71° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (α-Isophenylessigsäure, Syst. No. 941)

mit bromwasserstoff-gesättigtem Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100°, neben 4.6-Dibrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4) (p-Toluylsäure-bis-hydrobromid (BUCHNER, *B.* **31**, 2247). — Rhomben (aus Äther). Schmilzt bei 199° (unter geringer Zersetzung).

Tribromcycloheptancarbonsäure vom Schmelzpunkt 161—162° $C_8H_{11}O_2Br_3 = C_7H_{10}Br_3\cdot CO_2H$. *B.* Man führt die bei 71° schmelzende Cycloheptatriencarbonsäure (α-Isophenylessigsäure) in Dibromcycloheptencarbonsäure (S. 45) über, reduziert dieses zu Bromcycloheptencarbonsäure (S. 45) und behandelt letztere Säure mit Brom in Eisessig (BUCHNER, *B.* **31**, 2246; BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 689). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 161—162°.

Tetrabromcycloheptancarbonsäure, Hydrotropilidencarbonsäuretetrabromid $C_8H_{10}O_2Br_4 = C_7H_9Br_4\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt Cycloheptadiencarbonsäure (Hydrotropilidencarbonsäure) (S. 81) in einem Exsiccator Bromdämpfen aus (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 720). — Blättchen (aus konz. Ameisensäure). F: 196—197° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und heißem Benzol, sehr wenig in kalter Ameisensäure, unlöslich in Wasser.

2. ***Cyclohexylessigsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chlormethyl- oder Jodmethyl-cyclohexan, Magnesium und CO_2 in Äther (GUTT, *B.* **40**, 2067, 5582). Aus 1-Jod-cyclohexylessigsäure durch Reduktion mit Zink in essigsaurer Lösung (WALLACH, *A.* **353**, 295; *C.* **1907** II, 53). — *Darst.* Man führt Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1)-methylester durch Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoff in den Ester der 1-Brom-cyclohexylessigsäure über, reduziert diese mittels Zinkstaub, anfangs unter Kühlung, später unter Erwärmen im Wasserbade, und verseift den mit Wasserdampf übergetriebenen halogenfreien Ester durch mehrstündiges Kochen mit der Lösung von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumäthylat (W.). Durch Kochen von Cyclohexylcyanessigsäureäthylester mit Schwefelsäure und Salzsäure (FREUNDLER, DAMOND, *C. r.* **141**, 594; F., *Bl.* [3] **35**, 546). Aus Cyclohexylmalonsäure durch Erhitzen auf 180—200° (F., D.; F.; HOPE, PERKIN jun., *Soc.* **95**, 1364) oder durch Destillation im Vakuum (EIJKMAN, *C.* **1909** II, 2146). — Tafeln (aus Ameisensäure) (H., P.). Der Geruch erinnert an den der Phenylessigsäure (F., D.); riecht nach höheren Fettsäuren (W.). F: ca. 27° (F., D.; F.), ca. 28—29° (H., P.), 30° (EI.), 30—31° (W.), 32—33° (G.). Kp_5: 117° (EI.); Kp_{13}: 134—135° (G.); Kp_{39}: 156° (EI.); Kp_{746}: 245—246° (G.); Kp: 244—246° (F., D.; F.), 245—247° (W.). D_4^{22}: 0,9985 (G., *B.* **40**, 2068, 2757); $D_4^{78,6}$: 0,9671 (EI.). Schwer löslich in Wasser, äußerst leicht in Petroläther und anderen organischen Lösungsmitteln (F., D.; F.). $n_\alpha^{78,6}$: 1,43839 (EI.); n^{22} (im Zustande der Überschmelzung): 1,4573 (G.). Molekular-Refraktion: G. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $2,36\cdot 10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1381; *C.* **1909** I, 532). — Ist sowohl in saurer wie alkal. Lösung in der Kälte gegen $KMnO_4$ beständig (W.). — $AgC_8H_{13}O_2$. Schwer löslich in Wasser (W.).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexylessigsäure, absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff (FREUNDLER, DAMOND, *C. r.* **141**, 594; F., *Bl.* [3] **35**, 547). Man kondensiert Cyclohexanon mit Chloressigester in Gegenwart von Magnesium, wasserfreiem Äther und etwas $HgCl_2$, behandelt den entstehenden Äthylester der Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1) mit P_2O_5 und hydriert den resultierenden [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäureäthylester in Gegenwart von Nickel bei 180° (DARZENS, *C. r.* **144**, 330). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{17}: 98—100° (DAR.); Kp_{744}: 211—212° (F., DAM.; F.).

Amid $C_8H_{15}ON = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus sehr verd. Methylalkohol). F: 168° (WALLACH, *A.* **353**, 297; *C.* **1907** II, 53), 171—172° (korr.) (GUTT, *B.* **40**, 2068). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin (W.). — Gibt mit Natriummethylat und Brom N-Hexahydrobenzyl-carbamidsäure-methylester (G.).

Nitril $C_8H_{13}N = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Cyclohexylessigsäureamid und dem doppelten Gewicht P_2O_5 beim Erwärmen (WALLACH, *A.* **353**, 297). — Kp: 215°; D^{18}: 0,913; n_D^{18}: 1,4575 (W., *A.* **359**, 311). — Liefert bei der Reduktion β-Cyclohexyl-äthylamin (W., *A.* **359**, 312; *Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen* **1907**, 61).

1-Chlor-cyclohexylessigsäure $C_8H_{13}O_2Cl = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CCl\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1) durch Einw. von Chlorwasserstoff (WALLACH, *A.* **353**, 290; *C.* **1907**, II, 53). Aus [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure sowie aus Cyclohexylidenessigsäure durch Addition von HCl in Eisessiglösung (W.). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 83°.

1-Brom-cyclohexylessigsäure $C_8H_{13}O_2Br = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog derjenigen der 1-Chlor-cyclohexylessigsäure (WALLACH, *A.* **353**, 289, 291; *C.* **1907** II, 53). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 89—90° (W.), 89—91° (HARDING, HAWORTH, PERKIN jun., *Soc.* **93**, 1960).

1.2-Dibrom-cyclohexylessigsäure $C_8H_{12}O_2Br_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CHBr\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure durch Anlagerung von Brom in Äther (WALLACH, *A.* **343**, 52) oder in Eisessig (W., *A.* **353**, 291). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 119° bis 120° (W., *A.* **343**, 52; **353**, 292; *C.* **1907** II, 53). — Löslich in kalten Lösungen von Alkalicarbonaten; beim Erwärmen damit tritt Zersetzung ein unter Bildung eines schweren, mit Wasserdampf flüchtigen, bei 178—185° siedenden farblosen Öles (gebromtes Lacton?) und einer bromhaltigen Säure.

[1-Brom-cyclohexyl]-bromessigsäure $C_8H_{12}O_2Br_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexylidenessigsäure durch Addition von Brom in Eisessiglösung (WALLACH, *A.* **353**, 289). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 133—134° (W., *A.* **353**, 289; *C.* **1907** II, 53). Löst sich unter CO_2-Entwicklung in Sodalösung; die Lösung färbt sich aber bald unter Abscheidung eines Öles (W., *A.* **353**, 289).

1-Jod-cyclohexylessigsäure $C_8H_{13}O_2I = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CI\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog derjenigen der 1-Chlor-cyclohexylessigsäure (WALLACH, *A.* **353**, 291; *C.* **1907** II, 53). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 99—100° (Braunfärbung); sehr löslich in organischen Solvenzien.

3. ***1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Chlor-1-methyl-cyclohexan, Magnesium und CO_2 in Äther (GUTT, *B.* **40**, 2069). — F: 38—39°. Kp_{745}: 234°; Kp_{24}: 137—138°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $6,9\cdot10^{-6}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1381; *C.* **1909** I, 532).

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 68—69° (GUTT, *B.* **40**, 2069). — Gibt mit Natriummethylat und Brom N-[1-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-methylester (Syst. No. 1594) (G.).

4. ***2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Flüssige Hexahydro-o-toluylsäure, „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. ZELINSKY, *B.* **41**, 2679. — *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1) (FREER, W. H. PERKIN jun., *Soc.* **53**, 208; GOODWIN, W. H. P. jun., *Soc.* **67**, 126). Entsteht auch beim Kochen von 2-Methyl-1-acetyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester mit überschüssigem, sehr konzentriertem alkoholischem Kali (F., W. H. P. jun., *Soc.* **53**, 213). Durch Reduktion von 1-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 16) mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (SERNOW, *B.* **32**, 1172; Ж. **31**, 371; *C.* **1899** II, 99). Entsteht als Nebenprodukt neben viel „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure bei der Reduktion von o-Toluylsäure mit Natrium und Isoamylalkohol (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **26**, 335). Aus dem 2-Chlor-1-methyl-cyclohexan von ZELINSKY, (Bd. V, S. 31) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Magnesium und mit CO_2 (ZELINSKY, *B.* **41**, 2680). — Dickes, unangenehm riechendes Öl. Kp: 236,5—237° (Goo., W. H. P. jun.); Kp_{10}: 122—123° (Z.). D_4^{20}: 1,0090 (Z.); D_4^{4}: 1,0079; D_{15}^{15}: 0,99982; D_{25}^{25}: 0,9940 (W. H. P. sen. bei F., W. H. P. jun.). n_D^{20}: 1,4580 (Z.). Magnetische Rotation: W. H. P. sen. bei F., W. H. P. jun. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,64\times10^{-5}$ (Z., ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1380; *C.* **1909** I, 531). — Geht beim Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure auf 190—200° teilweise in die „trans"-Säure über (Goo., W. H. P. jun.). — $AgC_8H_{13}O_2$ (F., W. H. P. jun.).

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 151—153° (ZELINSKY, *B.* **41**, 2680).

b) ***Feste Hexahydro-o-toluylsäure, „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. ZELINSKY, *B.* **41**, 2679. — *B.* Aus „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 190° bis 200° (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **67**, 127). Bei der Reduktion von o-Toluylsäure mit Natrium und Isoamylalkohol in der Siedehitze (MARKOWNIKOW, SERNOW, Ж. **25**, 632; *B.* **27** Ref., 195; *J. pr.* [2] **49**, 65; KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1072), neben etwas „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **26**, 335). Aus 2-Diäthylaminomethyl-benzoesäure bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol unter Entwicklung von Diäthylamin, neben

cis- und trans-2-Diäthylaminomethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1), trans-Hexahydrophthalsäure und vielleicht „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure (EINHORN, *A.* **300**, 165, 171). Bei der Reduktion von Phthalid (Syst. No. 2463) mit Natrium und Isoamylalkohol, neben 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1) und „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure(?) (EIN., *A.* **300**, 172, 173). Aus dem 2-Chlor-1-methyl-cyclohexan von SABATIER, MAILHE (Bd. V, S. 31) bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Magnesium und CO_2 in Äther (GUTT, *B.* **40**, 2065). — Nadeln (aus Benzol). F: 50° (GOLD.), 50—52° (MA., SER.) 52° (EIN.). Kp: 242° (GOLD.); Kp_{746}: 241—242° (korr.) (MA., SE.); Kp_{740}: 239—240°; $Kp_{12,5}$: 125° (GUTT). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, schwer in Benzol (MA., SE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $2,05\times10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1380; *C.* **1909** I, 531). — Gibt mit Brom in Gegenwart von rotem Phosphor das Bromid der 1-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (s. u.) (SERNOW, *B.* **32**, 1168; Ж. **31**, 366; *C.* **1899** I, 99). Zersetzt sich bei der Destillation mit Chlorzink unter Bildung von CO_2 und Kohlenwasserstoffen C_7H_{14} (EIN.; vgl. ZELINSKY, GUTT, *B.* **41**, 2076). — $AgC_8H_{13}O_2$. Nadeln (aus kochendem Wasser). Ziemlich beständig gegen das Licht; bräunt sich rasch bei 100° (MA., SE.). — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen (MA., SE.). — Auch Barium- und Zinksalz sind in kaltem Wasser viel löslicher als in heißem und scheiden sich beim Erwärmen der gesättigten kalten Lösungen in Form von Nädelchen aus (MA., SE.).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (MARKOWNIKOW, SERNOW, Ж. **25**, 636; *B.* **27** Ref., 196; *J. pr.* [2] **49**, 69). — Flüssig. Kp_{769}: 190° (korr.). D_0^0: 0,9929; D_0^{20}: 0,9769.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure und Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1072). — Öl. Kp_{753}: 203—204°. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther o-Menthanol-(8) (Bd. VI, S. 25).

Chlorid $C_8H_{13}OCl = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot COCl$. *B.* Aus „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure und PCl_5 in Benzin (GUTT, *B.* **40**, 2065). — Kp_{15}: 75—76°. D_4^{20}: 1,0544. n^{20}: 1,4653. Molekularrefraktion: GUTT.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure in Petroläther, behandelt mit der doppelten Menge PCl_5, filtriert und leitet in die mit Petroläther verdünnte Lösung NH_3 ein (MARKOWNIKOW, SERNOW, Ж. **25**, 636; *B.* **27** Ref., 196; *J. pr.* [2] **49**, 70). Aus dem Chlorid und konz. wäßr. Ammoniak (GUTT, *B.* **40**, 2065). — Flache Nadeln (aus Wasser). F: 180—181° (M., S.; GUTT). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther (M., S.).

c) ***Substitutionsderivate der Hexahydro-o-toluylsäuren*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C{<}\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{———}CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$.

2-Chlormethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{10}H_{17}O_2Cl = CH_2Cl\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1) (F: 112°) durch Einw. von alkoholischer Salzsäure (EINHORN, *A.* **300**, 177). — Schwach gelbliches Öl von brennendem Geschmack und angenehmem Fruchtgeruch. Kp_{15}: 145—147°.

1-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = H_2C{<}\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{———}CH_2}{>}CBr\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure mit Brom in Gegenwart von rotem Phosphor und verseift das entstandene Säurebromid durch Erhitzen mit konz. Ameisensäure (SERNOW, *B.* **32**, 1168; Ж. **31**, 366; *C.* **1899** I, 99). — Krystalle (aus Petroläther + Aceton). Monoklin prismatisch. F: 97°. D^{19}: 1,5744. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol und Ameisensäure, unlöslich in Wasser und konz. Bromwasserstoffsäure.

Äthylester $C_{10}H_{17}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_9Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* 20 g „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure werden mit 35 g PCl_5 erhitzt, dann mit 10 ccm Brom versetzt, wieder erhitzt und in Alkohol gegossen (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1073). — Öl. Kp_{25}: 135°. — Beim Erhitzen mit Diäthylanilin auf 180° entsteht 2-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester.

3-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = H_2C{<}\substack{CHBr\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{———}CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; Br zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Aus der bei 170—172° schmelzenden 2-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) und Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1887). — Sirup.

3-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr\cdot CH(CH_3)}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; Br zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Aus der bei 150—151° schmelzenden 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) und Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (B., P., *Soc.* **95**, 1888). — Sirup.

Feste 5-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CHBr——CH_2}>CH\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; Br zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Aus der bei 190—191° schmelzenden 2-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1) und konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte (BAUDISCH, HIBBERT, PERKIN, *Soc.* **95**, 1879). — Krystalle. F: ca. 103—105°. Ziemlich unbeständig.

Sirupöse 5-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CHBr——CH_2}>CH\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; Br zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Aus der bei 163—165° schmelzenden 2-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1) und konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (B., H., P., *Soc.* **95**, 1878). — Sirup.

1.2-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CBr(CH_3)}{CH_2——CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (S. 47) und Brom in CS_2 (SERNOW, *B.* **32**, 1172; Ж. **31**, 371; *C.* **1899** II, 99). — Krystalle (aus Benzol). F: 155—156° (Gasentwicklung).

2.5-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CBr(CH_3)}{CHBr——CH_2}>CH\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt.) *B.* Aus dem Lacton $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH——CH_2}>CH$ (Syst. No. 2461) und rauchender Bromwasser-

O————CO

stoffsäure (BAUDISCH, HIBBERT, PERKIN, *Soc.* **95**, 1882). — Farblose Krystalle (aus Benzol und Petroläther). Erweicht bei 148° und schmilzt unter Zersetzung bei 158—160°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem Petroläther. — Zersetzt sich beim Lösen in Na_2CO_3 unter Abscheidung eines Öles.

3.4- oder 4.5-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2$ = $BrHC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr\cdot CH(CH_3)}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$ oder $BrHC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CHBr——CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(1) (S. 47) und Brom (SKITA, ARDAN, KRAUSS, *B.* **41**, 2944). — Krystalle (aus Methylalkohol).

5. ***3-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$. Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind 2 diastereoisomere Reihen von Hexahydro-m-toluylsäuren möglich, jede eine inaktive, eine links- und eine rechtsdrehende Form umfassend. Über die sterischen Beziehungen der unter a) aufgeführten inaktiven und der unter b) aufgeführten aktiven Säure, die möglicherweise auch sterisch uneinheitlich sind, ist nichts bekannt; ebensowenig über die sterische Zugehörigkeit der unter c) aufgeführten Substitutionsderivate zu den unter a) und b) aufgeführten beiden nicht substituierten Säuren.

a) ***Inaktive Hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von m-Toluylsäure mit Natrium und Isoamylalkohol in der Siedehitze (MARKOWNIKOW, HAGEMANN, Ж. **25**, 638; *B.* **27** Ref., 196; *J. pr.* [2] **49**, 71; PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1091). — Dickflüssig. Kp: 245° (korr.) (M., H.). D_0^0: 1,0182; D_{20}^{20}: 1,0071 (M., H.). — $AgC_8H_{13}O_2$. Mikroskopische Nädelchen. Beständig gegen das Licht, empfindlich gegen Temperaturerhöhung (M., H.). — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Verwittert leicht (M., H.). — $Ba(C_8H_{13}O_2)_2$. Nädelchen (aus Wasser). Die kaltgesättigte Lösung wird beim Erhitzen gefällt (M., H.). — $Zn(C_8H_{13}O_2)_2 + 3H_2O$. Nädelchen (aus Wasser). In kaltem Wasser löslicher als in heißem (M., H.).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp: 196—197° (korr.); D_0^0: 0,9729; D_{20}^{20}: 0,9584 (MARKOWNIKOW, HAGEMANN, Ж. **25**, 641; *B.* **27** Ref., 196; *J. pr.* [2] **49**, 74).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydro-m-toluylsäure und Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1091). — Kp: 208—210°. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid m-Menthanol-(8) (Bd. VI, S. 25).

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester durch Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (MARKOWNIKOW, HAGEMANN, Ж. **25**, 641; *B.* **27** Ref., 196; *J. pr.* [2] **49**, 75). — Blättchen (aus Wasser). F: 155—156°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

b) ***Rechtsdrehende Hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2$ = $H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 —— CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem 3-Chlor-1-methyl-cyclohexan von GUTT (Bd. V, S. 31) durch Magnesium und CO_2 in Äther bei Gegenwart von etwas Jod (GUTT, *B.* **40**, 2062). Durch Einw. von CO_2 auf das aus 3-Jod-1-methyl-cyclohexan von ZELINSKY (Bd. V, S. 33) und Magnesium in Äther entstandene Produkt (ZELINSKY, *B.* **35**, 2689). — Kp_{15}: 132,5° (GUTT), 134° (Z.). $D_4^{19,5}$: 0,9993 (Z.); D_4^{20}: 0,9984 (GUTT). $n_D^{19,5}$: 1,4572 (Z.). Molekularrefraktion: GUTT. $\alpha_D = +1,25$ (l = 1 dm) (GUTT). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,28\times 10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1381; *C.* **1909** I, 531). — Gibt bei der Destillation mit $ZnCl_2$ ein Gemisch von Methylcyclohexan und Dimethylcyclopentan (ZELINSKY, GUTT, *B.* **41**, 2076). — Calciumsalz. Nadeln (aus Wasser) (Z.).

Chlorid $C_8H_{13}OCl = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot COCl$. *B.* Aus der rechtsdrehenden Hexahydro-m-toluylsäure mit Phosphortrichlorid (GUTT, *B.* **40**, 2062). — Kp_{15}: 80—81°.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid durch wäßr., bei 0° gesättigtes Ammoniak unter Kühlung (GUTT, *B.* **40**, 2062). — Blättchen (aus stark verd. Alkohol). F: 155—156° (ZELINSKY, *B.* **35**, 2689). $[\alpha]_D$: —3,22° in Methylalkohol (1,242 g in 10 ccm Lösung) (GUTT).

c) ***Substitutionsderivate der Hexahydro-m-toluylsäuren*** $C_8H_{14}O_2$ = $H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 —— CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

1-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 118° $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 —— CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1092. — *B.* Das Produkt, welches aus der inakt. Hexahydro-m-toluylsäure (S. 17) durch Erhitzen mit Brom und rotem Phosphor auf dem Wasserbade entsteht, läßt man unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden mit Wasser stehen, wäscht es dann mit Wasser und stellt in den Exsiccator; nach einigen Tagen hat sich die bei 118° schmelzende Säure ausgeschieden und der ölige Rückstand liefert beim Erwärmen mit Ameisensäure die Säure vom Schmelzpunkt 142° (SERNOW, Ж. **29**, 483; *C.* **1898** I, 498). Man behandelt 20 g der inakt. Hexahydro-m-toluylsäure mit 31 g PCl_5 auf dem Wasserbade, fügt nach erfolgter Lösung 8 ccm Brom hinzu, erhitzt noch ca. 9 Stdn. und behandelt das Prod. in gelinder Wärme mit Ameisensäure; das erhaltene Säuregemisch krystallisiert man aus Petroläther; hierbei krystallisiert die Säure vom Schmelzpunkt 142° aus; aus der Mutterlauge gewinnt man die Säure vom Schmelzpunkt 118° (P., T.). — Tafeln (aus Aceton-Petroläther). Monoklin prismatisch (WERNADSKI, Ж. **29**, 484; *C.* **1898** I, 499; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 622). F: 118° (S.; P., T.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, sehr wenig in Benzol (S.).

1-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 142° $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 —— CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1092. — *B.* s. o. bei der Säure vom Schmelzpunkt 118°. — Tafeln (aus Aceton-Petroläther), Prismen (aus Petroläther). Triklin pinakoidal (WERNADSKI, Ж. **29**, 484; *C.* **1898** I, 499; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 623). F: 142° (S.; P., T.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, sehr wenig in Benzol (S.).

3-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\substack{CBr(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 —— CH_2}>CH\cdot CO_2H$. ($CH_3$ zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Aus dem Lacton der 3-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 2460) mit Bromwasserstoffsäure (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 495). — Farbloser Sirup. — Liefert mit Pyridin 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3).

Feste 4-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $BrHC<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 —— CH_2}>CH\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; Br zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Man löst 3-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 140—141° oder deren Lacton in rauchender wäßr. Bromwasserstoffsäure (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1884, 1885). — Krystalle. F: ca. 53°. Leicht löslich. — Beim Digerieren mit Pyridin entsteht 3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1).

Flüssige 4-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $BrHC<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 —— CH_2}>CH\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; Br

zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Man erwärmt 3-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 115—117° mit rauchender wäßr. Bromwasserstoffsäure (F., P., *Soc.* **93**, 1883). — Sirup. — Beim Digerieren mit Pyridin entsteht 3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1).

Feste 5-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CHBr—CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; Br zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Aus 3-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1) vom Zersetzungspunkt 140° und rauchender Bromwasserstoffsäure (Meldrum, Perkin, *Soc.* **95**, 1899). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90—92°. Zersetzt sich bei ca. 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich schwer in Petroläther. — Ziemlich beständig.

Flüssige 5-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CHBr—CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; Br zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Aus 3-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1) vom Zersetzungspunkt 180° und rauchender Bromwasserstoffsäure (M., P., *Soc.* **95**, 1897). — Fast farbloser Sirup.

6. ***4-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Feste Hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von alkal. Bromlösung auf 4-Methyl-hexahydroacetophenon (Bd. VII, S. 29) (Semmler, Rimpel, *B.* **39**, 2585). Aus 4-Chlor-1-methyl-cyclohexan (Bd. V, S. 31) durch Behandeln mit Magnesium und CO_2 in Äther (Gutt, *B.* **40**, 2066). — *Darst.* Man kocht 10 g p-Toluylsäure mit 500 g Isoamylalkohol und 50 g Natrium; man reinigt die Säure durch Versetzen ihrer alkalischen Lösung mit $KMnO_4$ (Markownikow, Ssserebrjakow, Ж. **25**, 642; *B.* **27** Ref., 196; *J. pr.* [2] **49**, 76; Einhorn, Willstätter, *A.* **280**, 160; Perkin, Pickles, *Soc.* **87**, 643). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Ameisensäure). F: 108° (Se., Ri.), 110° bis 111° (M., Ss.; Gutt), 112° (Pe., Pi.). Kp: 245° (M., Ss.); Kp_{16}: 135° (Gutt). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Petroläther, schwer in kaltem Wasser (M., Ss.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,11\times 10^{-5}$ (Zelinsky, Isgaryschew, Ж. **40**, 1381; *C.* **1909** I, 531). — Beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Brom auf 200° entsteht p-Toluylsäure (Ei., Wi., *A.* **280**, 93). — $AgC_8H_{13}O_2$. Käsiger Niederschlag. Bräunt sich gegen 80° (M., Ss.).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (Markownikow, Sserebrjakow, Ж. **25**, 645; *B.* **27** Ref., 196; *J. pr.* [2] **49**, 80). — Flüssig. Kp_{748}: 192—194° (korr.). D_0^0: 0,9687; D_{20}^{20}: 0,9532.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der festen Hexahydro-p-toluylsäure und Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (Perkin, Pickles, *Soc.* **87**, 644). — Farbloses Öl. Kp_{737}: 207—208°. — Läßt sich durch $CH_3\cdot MgI$ in p-Menthanol-(8) überführen.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester und Ammoniak bei 100° (Markownikow, Sserebrjakow, Ж. **25**, 646; *B.* **27** Ref., 196; *J. pr.* [2] **49**, 80). — Dünne Tafeln (aus Wasser). F: 220—221°.

b) ***Flüssige Hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Die bei 32° schmelzende Cycloheptatriencarbonsäure (δ-Isophenylessigsäure, „Methylendihydrobenzoesäure") liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff 4.6-Dibrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4); hieraus läßt sich durch Zinkstaub und Eisessig eine Tetrahydro-p-toluylsäure herstellen, welche mit Natrium und Isoamylalkohol die flüssige Hexahydro-p-toluylsäure liefert (Einhorn, Willstätter, *A.* **280**, 101, 152, 156).

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt die flüssige Hexahydro-p-toluylsäure in das Chlorid über und behandelt dieses mit konz. wäßr. Ammoniak (Einhorn, Willstätter, *A.* **280**, 157). — Nadeln und Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 176—178° (nach vorhergehendem Erweichen). Leicht löslich in Alkohol.

c) ***Substitutionsderivate der Hexahydro-p-toluylsäuren*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Niedrigschmelzende 1-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Man mischt 1 Mol.-Gew. feste Hexahydro-p-toluylsäure mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 unter Kühlung und erhitzt dann mit 1 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr 10 Stunden auf 100° oder 3 Stunden auf 150°, versetzt das Produkt

mit Wasser und schüttelt mit Äther aus; die entwässerte ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand mit dem 15fachen Vol. konz. Ameisensäure auf dem Wasserbade erwärmt (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 161). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 71—72°. Äußerst leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Kochen mit Chinolin in HBr und 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1).

Hochschmelzende 1-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt auf 21 g feste Hexahydro-p-toluylsäure 42 g PCl_5 einwirken, erhitzt nach beendeter Reaktion $^1/_4$ Stde. im Wasserbade, setzt 30 g Brom hinzu und erhitzt zwei Tage lang im Wasserbade; das Reaktionsprodukt erwärmt man $^1/_2$ Stde. mit dem 4fachen Vol. Ameisensäure im Wasserbade und läßt 24 Stdn. stehen, wobei die hochschmelzende 1-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) sich ausscheidet (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 644; PE., *Soc.* **89**, 834). — Sternförmige Krystallaggregate (aus Petroläther). F: 109°; leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Petroläther (PE.). — Geht beim Stehen mit Alkali in 4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 130—132° (Syst. No. 1053) und 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) über (PE.).

Äthylester $C_{10}H_{17}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_9Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 21 g fester Hexahydro-p-toluylsäure durch Behandeln mit 42 g PCl_5, dann mit 30 g Brom auf dem Wasserbade und schließlich mit Alkohol (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 645). — Farbloses Öl. Kp_{50}: 144°. — Gibt mit methylalkoholischer Kalilauge 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1).

2-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CHBr}{CH_2 - CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) und rauchender Bromwasserstoffsäure (PE., PI., *Soc.* **87**, 646). — Krystalle (aus Ameisensäure). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in Petroläther.

3-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr\cdot CH_2}{CH_2 - CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt die Lösung von 4-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 130—132° in wäßr. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **93**, 1423). — Tafeln (aus Ameisensäure). Färbt sich bei 105° rot und schmilzt unter Zersetzung bei 118°. Sehr leicht löslich in Ameisensäure, Chloroform, Alkohol, Benzol, löslich in heißem Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser sehr langsam unter Abspaltung von HBr. Beim Erwärmen mit Pyridin entsteht 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4).

4-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = CH_3\cdot BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1053) oder ihrem Lacton und konz. Bromwasserstoffsäure (PERKIN, *Soc.* **85**, 657, 663). — Nadeln (aus Petroläther). Erweicht bei 122° und schmilzt bei ca. 126°. Leicht löslich in Alkohol, siedendem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Geht bei Einwirkung von Natriumcarbonat oder Pyridin in 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4) über.

1.2-Dibrom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CHBr}{CH_2 - CH_2}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) durch Bromdampf (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 646). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Petroläther.

3.4-Dibrom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr\cdot CH_2}{CH_2 - CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4) und Brom in Chloroform bei —10° (PERKIN, *Soc.* **85**, 665). — Platten (aus Ameisensäure [D: 1,22]). Schmilzt gegen 104°.

7. ***2-Äthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH(C_2H_5)}{H_2C - CH_2}>CH\cdot CO_2H$. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,11\times 10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1387; *C.* **1909 I**, 532).

8. ***1.1-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{14}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C - CH_2}{H_2C - C(CH_3)_2}>CH\cdot CO_2H$.

5-Brom-1.1-dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) $C_8H_{13}O_2Br$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ BrHC·C(CH_3)_2 \end{matrix}$ >CH·CO_2H. *B.* Aus der 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 142). — Farbloses Öl. — Geht beim Kochen mit Sodalösung in 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(4)-carbonsäure-(2) über.

9. ***1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C·CH(CH_3) \\ H_2C·CH(CH_3) \end{matrix}$ >CH·CO_2H.

a) ***1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 26—30°*** $C_8H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2C_5H_7·CO_2H$. (CH_3 zu CH_3 in cis-Stellung.) *B.* Entsteht neben der bei 75—77° schmelzenden 1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (s. u.) beim Erhitzen der 2.5-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1) vom Schmelzpunkt 192—194° (Syst. No. 964) (WISLICENUS, *B.* **34**, 2576). — F: 26—30°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln. 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,25 g.

b) ***1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 75—77°*** $C_8H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2C_5H_7·CO_2H$. (CH_3 zu CH_3 in cis-Stellung.) *B.* Durch Erhitzen der 2.5-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1) vom Schmelzpunkt 192—194° neben der bei 26—30° schmelzenden stereoisomeren Säure (s. o.) (WISLICENUS, *B.* **34**, 2576). Beim Kochen des Estergemisches vom Kp_{14}: 120—125°, welches bei der Einw. von Natriumacetessigester auf 2.5-Dibrom-hexan erhalten wird, mit Alkali (SSOLONINA, Ж. **36**, 1214; *C.* **1905** I, 342). — Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Petroläther). F: 71° (Ss.), erweicht bei 73° und schmilzt bei 75—76° (W.). Löslich in kaltem Wasser im Verhältnis 1:1000 (W.); leicht löslich in organischen Mitteln (W.; Ss.). — $AgC_8H_{13}O_2$ (W.; Ss.). 100 Tle. Wasser von 21° lösen 0,13 Tle. (W.). — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. 100 Tle. absol. Alkohol von 21° lösen 2,82 Tle. (W.).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2C_5H_7·CO_2·C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Monoäthylesters der bei 192—194° schmelzenden 2.5-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1) (F: 81,5°) auf 150—190° (W., *B.* **34**, 2577). — Flüssig. Kp: 187—188°. D: 0,920. Riecht camphermentholartig.

c) ***1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 49—50°*** $C_8H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2C_5H_7·CO_2H$. (CH_3 zu CH_3 in trans-Stellung.) *B.* Durch Erhitzen der 2.5-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1) vom Schmelzpunkt 204—205° auf 190—210° (W., *B.* **34**, 2575). — Schmilzt bei 49—50° (nach vorherigem Erweichen). 100 Tle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temp. 0,3 g Säure. — $AgC_8H_{13}O_2$. 100 Tle. Wasser von 22° lösen 0,098 Tle. — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2 + H_2O$. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 21° 0,98 Tle.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2C_5H_7·CO_2·C_2H_5$. *B.* Aus dem Monoäthylester der bei 204—205° schmelzenden 2.5-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1) (F: 54°) beim Erhitzen auf 150—180° (W., *B.* **34**, 2578). — Flüssig. Kp: 190°. D: 0,926. Riecht rein mentholartig.

10. ***Oktonaphthensäure*** („Heptanaphthencarbonsäure") $C_8H_{14}O_2$ = $C_7H_{13}·CO_2H$. *V.* Im Erdöl von Baku, neben homologen Säuren (MARKOWNIKOW, Ж. **19** II, 156). Man führt das Säuregemisch in ein Gemisch der Methylester über, verseift von dem vielfach fraktionierten Estergemisch eine Fraktion vom Siedepunkt 183—188° mit alkoh. Natronlauge, sättigt mit CO_2, verdünnt mit Wasser, dampft ab, versetzt mit Schwefelsäure und destilliert mit Wasserdampf; hierauf neutralisiert man $^3/_4$ des Destillats mit Soda, fügt das vierte Viertel zu und destilliert mit Wasserdampf die etwa vorhandene Nononaphthensäure ab; den Rückstand destilliert man mit $^3/_4$ der theoretisch zur Zerlegung nötigen Menge Schwefelsäure im Dampfstrom, wobei Oktonaphthensäure („Heptanaphthencarbonsäure") übergeht, die „Hexanaphthencarbonsäure" (S. 11) zurückbleibt (MARKOWNIKOW, SSEREBRJAKOW, Ж. **25**, 648; *B.* **27** Ref., 196). — Flüssig; erstarrt nicht bei —20°; Kp: 237—238° (korr.) (M., Ss.), 237—239° (korr.) (ASCHAN, *B.* **24**, 2711). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (M.). D_0^0: 1,002; D_{17}^{20}: 0,98805 (M., Ss.); D_0^0: 0,9982; D_{20}^{20}: 0,9830 (A., *B.* **24**, 2711). Wenig löslich in Wasser (M.). n_D: 1,4486 (A., *B.* **24**, 2711). Molekularrefraktion: A., *B.* **24**, 2711. — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Kohlendioxyd, Essigsäure, Bernsteinsäure und Spuren Oxalsäure (A., *B.* **25**, 3668). Wird von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 200—240° zu Oktonaphthen (Bd. V, S. 36, Zeile 12 v. u.) reduziert (A., *B.* **24**, 2718; vgl. *B.* **25**, 3665). Bei Einw. von PCl_5 auf das Natriumsalz entsteht ein Chlorid, aus welchem durch NH_3 ein Amid hervorgeht (M.). — $NaC_8H_{13}O_2$ (bei 100°). Nadeln (A., *B.* **24**, 2712). — $KC_8H_{13}O_2$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (A., *B.* **24**, 2712). — $AgC_8H_{13}O_2$. Warzenförmig. Etwas löslich in siedendem Wasser und in Alkohol

(A., *B.* **24**, 2713; M., Ss.). — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2$ (bei 100°). Lange Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (A., *B.* **24**, 2712; M., Ss.). — $Ba(C_8H_{13}O_2)_2$ (bei 130°). Große Blätter, welche beim Erkalten unter Wasser amorph werden (A., *B.* **24**, 2712).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssig. Kp: 189—190° (korr.) (MARKOWNIKOW, Ж. **25**, 650), 190—192° (korr.) (ASCHAN, *B.* **24**, 2711). D_{18}^{18}: 0,9357 (A.).

Chlorid $C_8H_{13}OCl = C_7H_{13}\cdot COCl$. *B.* Aus Oktonaphthensäure und Phosphorpentachlorid (ASCHAN, *B.* **24**, 2713). — Flüssig. Kp: 193—195° (unkorr.).

Amid $C_8H_{15}ON = C_7H_{13}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniumcarbonat (ASCHAN, *B.* **24**, 2713). Aus der freien Oktonaphthensäure durch ca. 40 Minuten langes Erhitzen mit Ammoniumrhodanid (A.). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). F: 128—129° (MARKOWNIKOW, Ж. **25**, 650), 133° (A.). Siedet, zum Teil in das Nitril übergehend, gegen 250° (A.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser (M., Ж. **19 II**, 157).

Nitril $C_8H_{13}N = C_7H_{13}\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen des Amids (ASCHAN, *B.* **24**, 2714). — Flüssig. Kp: 199—201° (korr.). n_D: 1,4452.

11. ***Carbonsäure*** $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei 100—105° siedenden Fraktion des russischen Erdöls durch Überführung in eine Halogenmagnesiumverbindung und Einw. von Kohlendioxyd (ZELINSKY, D. R. P. 151880; *C.* **1904** II, 70). — Kp_{14}: 129—130°.

6. Carbonsäuren $C_9H_{16}O_2$.

1. ***Cycloheptylessigsäure, Suberylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man führt Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in 1-Brom-cycloheptylessigsäure-äthylester über, reduziert diesen mit Zinkstaub und verseift den erhaltenen Ester (WALLACH, *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 301). — Unangenehm nach Fettsäuren riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 165°. — $AgC_9H_{15}O_2$. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{17}ON = C_7H_{13}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Silberglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 146—148° (W., *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 302).

1-Brom-cycloheptylessigsäure, Bromsuberylessigsäure $C_9H_{15}O_2Br$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester mit Eisessig-HBr und verseift den erhaltenen Ester (W., *C.* **1907** II, 53). — F: 68—69° (unscharf); zersetzt sich beim Aufbewahren.

1-Jod-cycloheptylessigsäure, Jodsuberylessigsäure $C_9H_{15}O_2I$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CI\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der Bromverbindung (WALLACH, *C.* **1907** II, 53). — F: 80—81° (unscharf); zersetzt sich beim Aufbewahren.

2. ***β-Cyclohexyl-propionsäure*** $C_9H_{16}O_2$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt zimtsaures Natrium und Wasserstoff in Gegenwart von Ni_2O_3 unter 106 Atmosphären Druck bei 300° (IPATJEW, *B.* **42**, 2097). Durch Erhitzen von Hexahydrobenzylmalonsäure auf 170° (ZELINSKY, *B.* **41**, 2676). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt wieder bei Zimmertemperatur (Z.; I.). Kp: 275—278° (I.). Kp_{11}: 143,5°; D_4^{20}: 0,9966; n_D^{20}: 1,4634 (Z.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,34\times 10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1381; *C.* **1909** I, 532).

Amid $C_9H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 120° (korr.) (Z., *B.* **41**, 2677).

3. ***1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(3), 3-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{———}CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (vielleicht sterisch nicht einheitlich). *B.* Das 3-Brom-1-methyl-cyclohexan von ZELINSKY (Bd. V, S. 32) wurde in eine bei 143—144° schmelzende 3-Methyl-cyclohexylmalonsäure (Syst. No. 964) übergeführt und diese auf 160° erhitzt (ZELINSKY, ALEXANDROW, *B.* **34**, 3886). — Flüssigkeit von fettsäureartigem Geruch. Kp_{19-20}: 144°; D_4^{21}: 0,9827; $[\alpha]_D$: — 7,26° (Z., A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,59\times 10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1381; *C.* **1909** I, 532).

x.x-Dibrom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(3), x.x-Dibrom-3-methyl-cyclohexylessigsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = C_8H_{13}Br_2 \cdot CO_2H$ (vielleicht sterisch nicht einheitlich). *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15) wurde 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester dargestellt, dieser durch Erhitzen mit $KHSO_4$ in einen ungesättigten Ester $C_{11}H_{18}O_2$ und weiter durch Verseifung in die ungesättigte Säure $C_9H_{14}O_2$ (Kp_{23}: 146—149°) (S. 51) übergeführt und letztere in Chloroform mit Brom behandelt (WALLACH, SALKIND, *A.* **314**, 151; W., *A.* **347**, 341). — Krystalle (aus Aceton oder verd. Methylalkohol). F: 127—129°. — Löst sich in Alkalicarbonatlösung klar auf; beim Erwärmen scheidet sich ein schweres Öl (monobromierter, ungesättigter Kohlenwasserstoff?) ab.

4. ***1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), 4-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot HC <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}> CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4) durch Reduktion mit Zink und Eisessig (WALLACH, EVANS, *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 313) oder mit Magnesium, Essigsäure und etwas Salzsäure in Alkohol unterhalb 35° (PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1080). Beim Schmelzen von 4-Methyl-cyclohexylmalonsäure (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1367). Man behandelt 1[1]-Brom-1.4-dimethyl-cyclohexan mit KCN und verseift das entstandene Nitril mit Eisessig-HBr (PE., PO., *Soc.* **93**, 1079). Aus der Magnesiumverbindung $CH_3 \cdot HC <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}> CH \cdot CH_2 \cdot MgBr$ durch Einw. von CO_2 (PE., PO., *Soc.* **93**, 1080). — Tafeln (aus verd. Ameisensäure). F: 73—74°; leicht löslich in organischen Mitteln (PE., PO.). — $AgC_9H_{15}O_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Amid $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 161—162° (WALLACH, EVANS, *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 313).

4-Chlor-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), [1-Chlor-4-methyl-cyclohexyl-(1)]-essigsäure $C_9H_{15}O_2Cl = CH_3 \cdot HC <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}> CCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) (S. 52) und Eisessig-HCl (W., E., *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 311). — F: 88—89°.

4-Brom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), [1-Brom-4-methyl-cyclohexyl-(1)]-essigsäure $C_9H_{15}O_2Br = CH_3 \cdot HC <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}> CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) und Eisessig-HBr (W., E., *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 312). Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(4) durch Lösen in rauchender Bromwasserstoffsäure (PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1082). — Prismen (aus Petroläther). F: 87° (PE., PO.), 85—86° (W., E.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriummethylatlösung 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) vom Schmelzpunkt 42° (W., E.).

1-Methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(4), [4-Methyl-cyclohexyl]-bromessigsäure $C_9H_{15}O_2Br = CH_3 \cdot HC <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}> CH \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt 5 g PCl_5 auf 3,5 g 4-Methyl-cyclohexylessigsäure einwirken, erhitzt das entstandene Säurechlorid mit 4 g Brom 10 Stdn. im Einschlußrohr auf 100° und schließlich mit 3 Vol. Ameisensäure (D: 1,22) 1 Stde. auf dem Wasserbade (PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1081). — Blättchen (aus Ameisensäure). F: 78°.

Äthylester $C_{11}H_{19}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und 10%iger alkoh. Schwefelsäure (PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1082). — Öl. — Beim Digerieren mit Diäthylanilin entsteht 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure-äthylester.

3.4-Dibrom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), [1.2-Dibrom-4-methyl-cyclohexyl-(1)]-essigsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot HC <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - CH_2}{CH_2 \cdot CHBr}> CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) (F: 42°) und Brom in Ligroin (WALLACH, EVANS, *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 312) oder Eisessig (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1969). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 104° (H., H., P.), 97—99° (W., E.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° entsteht 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (H., H., P.).

5. ***1.3-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \cdot CH_2}{CH_2 —— CH_2}> C(CH_3) \cdot CO_2H$. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $6,3 \times 10^{-6}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1384; *C.* **1909** I, 532).

6. ***1.3-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2), Hexahydro-vic.-m-xylylsäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}> CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-benzoesäure durch Natrium in siedendem Amylalkohol (NOYES, *Am.* **22**, 1). — Krystalle (aus Ligroin oder Benzol). F: 72°. Kp: 250—252°. Leicht löslich in Ligroin und Benzol.

2-Brom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) $C_9H_{15}O_2Br$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Man führt 1.3-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) mit PCl_5 in ihr Chlorid über, läßt auf dieses im Gemisch mit $POCl_3$ Brom einwirken und zersetzt das bromierte Chlorid durch Erwärmen mit Ameisensäure (N., *Am.* **22**, 3). — Blättchen (aus Ameisensäure). F: 150—151°. — Löslich in kalter Natronlauge ohne Zersetzung. — Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(2).

7. ***2.4-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-asymm.-m-xylylsäure*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. Drei asymm. C-Atome enthaltend, könnte die 2.4-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) in 8 optisch aktiven, paarweise enantiostereoisomeren Formen und 4 Racemformen auftreten. Bekannt sind 2 Racemformen; über deren Konfiguration ist noch nichts ermittelt.

a) ***2.4-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 73—75°*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dimethyl-benzoesäure mit Natrium + Isoamylalkohol (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 173). Entsteht neben einer stereoisomeren Säure (s. u.) bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Isolauronolsäure, bezw. auf Camphersäureanhydrid (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 356); vgl. BLANC, *C. r.* **129**, 1019; *Bl.* [3] **23**, 30). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 73—75°, nach Reinigung durch Kochen mit HNO_3 75° (L., P.); F: 76—77° (BL.). Kp: 250—255°; schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und warmem Petroläther (B., P.). — $AgC_9H_{15}O_2$. Gelatinöser, beim Erwärmen krystallinischer Niederschlag (L., P.).

Amid $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Säure mit PCl_5 und setzt das entstandene Chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak um (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 360). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (L., P.), 190° (BLANC, *C. r.* **129**, 1020; *Bl.* [3] **23**, 30). Ziemlich schwer löslich in Wasser (L., P.), schwer in Petroläther, mäßig in Alkohol (B.).

b) ***Ölige 2.4-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der stereoisomeren Säure vom Schmelzpunkt 73—75° bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Isolauronolsäure bezw. auf Camphersäureanhydrid (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 359; vgl. BLANC, *C. r.* **129**, 1019; *Bl.* [3] **23**, 31). — Öl. Kp: 250—252° (L., P.).

Amid $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 140—142°; ziemlich leicht löslich in Wasser (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 360).

c) ***Substitutionsderivate von 2.4-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäuren-(1)*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$.

4-Chlor-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_9H_{15}O_2Cl$ = $CH_3\cdot ClC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. (Cl zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Durch kurzes Kochen der bei 160° schmelzenden 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1053) mit konz. Salzsäure (PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1392). — Krystallinisch. F: ca. 92°.

1-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-methylester $C_{10}H_{17}O_2Br$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt die bei 73—75° schmelzende 2.4-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) erst mit PCl_5, dann mit Brom und gießt in Methylalkohol (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 358). — Öl. Kp_{35-38}: 143—146°. — Bei der Einw. alkoholischer Kalilauge entsteht die 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(1 oder 6)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 106°.

1-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{11}H_{19}O_2Br$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt die bei 73—75° schmelzende 2.4-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) mit PBr_5 und Brom und gießt dann in Alkohol (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 174; vgl. BLANC, *C. r.* **129**, 1020; *Bl.* [3] **23**, 30). — Pfefferähnlich riechendes Öl. Kp_{25}: 130—132° (BL.); Kp_{40}: 160—170° (BE., P.).

4-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_9H_{15}O_2Br$ = $CH_3\cdot BrC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. Die Säure existiert in 4 diastereoisomeren Formen, die von PERKIN und YATES (*Soc.* **79**, 1377) als Bromhexahydroxylylsäure A, B, C und D

unterschieden werden. Die Säuren A und B enthalten Br zu CO_2H in trans-Stellung, die Säuren C und D in cis-Stellung.

α) Säure A $C_9H_{15}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_8Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus der 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 80° (S. 53) und rauchender Bromwasserstoffsäure (P., Y., *Soc.* **79**, 1380), ferner durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 160° (Syst. No. 1053) oder auf deren Lacton (Syst. No. 2460) (P., Y., *Soc.* **79**, 1391). — Prismen (aus Petroläther). Schmilzt bei ca. 133° fast ohne Zersetzung. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in kaltem Ligroin. Die äther. Lösung ist inaktiv. — Beim Kochen der Lösung in Sodalösung entsteht die 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 80°.

β) Säure B $C_9H_{15}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_8Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt ca. 68° (S. 54) (P., Y. *Soc.* **79**, 1380) oder auf das Lacton (Syst. No. 2460) der bei 113° schmelzenden 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) (P., Y., *Soc.* **79**, 1393). — Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 128° (Zers.). In Petroläther leichter löslich als die Säure A. — Beim Kochen der sodaalkalischen Lösung entsteht die 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt ca. 68°.

γ) Säure C $C_9H_{15}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_8Br \cdot CO_2H$. *B.* Wird in geringer Menge neben der Säure D erhalten, wenn man das bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid neben anderen Produkten entstehende Gemisch der Lactone der vier 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäuren-(1) zu den Oxysäuren hydrolysiert, das Gemisch der vier Oxysäuren mit Wasserdampf destilliert und das hierbei übergehende Gemisch der Lactone der 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäuren-(1) C und D (Syst. No. 1053) mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt (P., Y., *Soc.* **79**, 1376, 1386). — Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 137—138° (Zers.), bei langsamem Erhitzen niedriger infolge Entwicklung von HBr. Sehr wenig löslich in Ligroin. Die äther. Lösung ist inaktiv.

δ) Säure D $C_9H_{15}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_8Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus der 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 87° (S. 54) und rauchender Bromwasserstoffsäure (P., Y., *Soc.* **79**, 1380). Eine weitere Bildung siehe bei der Säure C. — Nadeln (aus Ligroin). F: ca. 128—130°. Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol. Die äther. Lösung ist inaktiv. — Beim Kochen der sodaalkalischen Lösung entsteht die 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 87°.

2 oder 6-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_9H_{15}O_2Br =$ $CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CBr(CH_3)}{CH_2 — CH_2}>CH \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}{CH_2 — CHBr}>CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(1 oder 6)-carbonsäure-(1) (F: 106°) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (Perkin, Yates, *Soc.* **79**, 1395). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 127°. — Beim Kochen in Sodalösung wird die 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(1 oder 6)-carbonsäure-(1) zurückgebildet, daneben bildet sich Tetrahydro-m-xylol.

8. ***1.2-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(4), Hexahydro-asymm.-o-xylylsäure*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{CH(CH_3) \cdot CH_2}>CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von 3.4-Dimethyl-benzoesäure mit Natrium in Isoamylalkohol; wird mittels ihres Anilids oder durch ihre Beständigkeit gegen $KMnO_4$ von der gleichzeitig entstehenden Tetrahydro-asymm.-o-xylylsäure (S. 54) getrennt (Bentley, Perkin, *Soc.* **71**, 170). — Öl. Kp_{748}: 251°.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung des Chlorids mit Alkohol (B., P., *Soc.* **71**, 171). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{758}: 224°. Leichter als Wasser.

Chlorid $C_9H_{15}OCl = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmung der Säure mit PCl_3 (B., P., *Soc.* **71**, 170). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 110°.

4-Brom-1.2-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{11}H_{19}O_2Br =$ $CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{CH(CH_3) \cdot CH_2}>CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung von 1.2-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(4) mit PBr_5 und Brom und Eingießen des Produkts in Alkohol (B., P., *Soc.* **71**, 171). — Schweres Öl. Kp_{55}: 170—180°. — Liefert beim Kochen mit Diäthylanilin 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(4)-äthylester (Kp_{60}: 155°) (S. 54).

x.x-Dibrom-1.2-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(4) $C_9H_{14}O_2Br_2 =$ $(CH_3)_2C_6H_7Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(x)-carbonsäure-(4) (S. 54) mit Brom in Chloroform (B., P., *Soc.* **71**, 168). — Farblose Tafeln (aus verd., HBr-gesättigter Essigsäure). F: 124°.

9. ***3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-symm.-m-xylylsäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \cdot CH_2}{CH(CH_3) \cdot CH_2}>CH \cdot CO_2H$.

a) ***Flüssige 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot CO_2H$. Gemisch von Diastereoisomeren (ZELINSKY, Privatmitteilung). — *B.* Man bringt 5-Jod-1.3-dimethyl-cyclohexan (Bd. V, S. 38) in Äther mit Magnesium in Reaktion, leitet CO_2 ein und zersetzt mit Wasser (Z., *B.* **35**, 2689). — Kp_{15}: 139°. D_4^{20}: 0,9785. n_D^{20}: 1,4577.

b) ***3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 65—65,5°*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus dem flüssigen („cis"-) 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 18) das entsprechende 5-Chlor-1.3-dimethyl-cyclohexan dar und behandelt dieses mit Magnesium und CO_2 (Z., Privatmitteilung). — F: 65—65,5° (Z.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,07 \times 10^{-5}$ (Z., ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1383; *C.* **1909** I, 532).

Amid $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 140—141° (Z.).

c) ***3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 67—67,5°*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus dem festen („trans"-) 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 18) das entsprechende 5-Chlor-1.3-dimethyl-cyclohexan dar und behandelt dieses mit Magnesium und CO_2 (Z., Privatmitteilung). — F: 67—67,5°; Kp_{11}: 135° (Z.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,09 \times 10^{-5}$ (Z., I., Ж. **40**, 1383; *C.* **1909** I, 532).

Amid $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 159—160° (Z.).

10. ***α-Cyclopentyl-isobuttersäure*** $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

α-[1-Chlor-cyclopentyl]-isobuttersäure $C_9H_{15}O_2Cl = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CCl \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Cyclopenten-(1)-yl]-isobuttersäure und HCl in Eisessig (WALLACH, FLEISCHER, *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 306). — Krystalle (aus Ligroin + wenig Benzol). F: 122,5—123,5°.

α-[1-Brom-cyclopentyl]-isobuttersäure $C_9H_{15}O_2Br = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Cyclopenten-(1)-yl]-isobuttersäure und HBr in Eisessig (W., F., *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 307). — Schmilzt unscharf bei 113—114° (Zers.).

α-[1-Jod-cyclopentyl]-isobuttersäure $C_9H_{15}O_2I = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CI \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Cyclopenten-(1)-yl]-isobuttersäure und HI in Eisessig (W., F., *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 307). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 107—108° (Gasentwicklung).

11. ***3-Methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)***, „Dihydrocamphoceensäure b" $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CO_2H$. *B.* Man bringt 3-Brom-1-methoäthyl-cyclopentan (Bd. V, S. 39) in äther. Lösung mit Magnesium in Reaktion, sättigt mit CO_2 und zersetzt mit Wasser (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **147**, 1315). Das Amid entsteht, wenn man Camphenilon (Bd. VII, S. 71) in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Natriumamid erwärmt und das Reaktionsprodukt in Eiswasser gießt; man verseift es durch 24-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (SEMMLER, *B.* **39**, 2581). — Kp_{12}: 138—139°; D^{22}: 0,9815; n_D: 1,45662 (S.). Mol.-Refraktion: S.

Chlorid $C_9H_{15}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_8 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure mit PCl_5 (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **148**, 1400). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{16}: 98°.

Amid $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_8 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit NH_3 (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **147**, 1315). Bildung aus Camphenilon s. o. bei der Säure. — Krystalle. F: 167° (BOU., BL., *C. r.* **147**, 1315), 168° (SEMMLER, *B.* **39**, 2580). — Geht bei der Einw. von Brom in methylalkoh. Lösung in Gegenwart von Natriummethylat in $C_8H_{15} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 1594) über (BOU., BL., *C. r.* **146**, 234).

12. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Dihydroisolauronolsäure, Dihydro-β-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C \text{——} CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot CH(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CO_2H$. Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen möglich, jede eine inaktive, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form umfassend. Bekannt ist nur die unter a) aufgeführte inaktive 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3). Ungewiß ist, ob die unter b) aufgeführten Substitutionsderivate von 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäuren konfigurativ mit der unter a) aufgeführten Säure übereinstimmen. Bei einigen dieser Substitutionsderivate ist auch die Konstitution fraglich.

a) ***Inakt. 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), inakt. Dihydroisolauronolsäure*** $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ (CH_3)_2C\text{—}CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Isolauronolsäure (S. 56) mit Natrium und Isoamylalkohol (NOYES, *Am.* **18**, 689; PERKIN, *Soc.* **73**, 836). Entsteht in geringer Ausbeute durch Erhitzen von 1.1.2-Trimethyl-3-[äthylol-(3¹)]-cyclopentan (Bd. VI, S. 44) mit Salpetersäure (D: 1,15) (BLANC, *C. r.* **142**, 1086; *Bl.* [4] **5**, 30), in quantitativer Ausbeute durch Schütteln von 1.1.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopentan (Bd. VII, S. 47) mit Natriumhypobromitlösung (BLANC, *Bl.* [4] **5**, 31). — Ähnlich wie Valeriansäure riechendes Öl. Kp: 244° (N.); Kp_{22}: 144° (P.); Kp_{15}: 135° (B., *Bl.* [4] **5**, 31). D^{20}: 0,9833 (N.). Fast unlöslich in Wasser (N.). — Sehr beständig gegen $KMnO_4$ und HNO_3 (P.). — Ammoniumsalz. Krystalle, leicht löslich in Wasser (P.). — $AgC_9H_{15}O_2$. Weißer, gelatinöser Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser, mäßig in Alkohol (P.).

Amid $C_9H_{17}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Säure mit PCl_5 und trägt das Reaktionsprodukt in kaltes wäßr. Ammoniak ein (NOYES, *Am.* **18**, 689). Neben Dihydro-β-campholytalkohol (Bd. VI, S. 23) durch Reduktion von Isolauronolsäureamid mit Natrium und Alkohol (BLANC, *C. r.* **142**, 284). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol) oder rechteckige Platten (aus Alkohol). F: 161° (N.), 165° (B.). — Mit Natriumhypobromit entsteht 3-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclopentan (Syst. No. 1594) (HARRIS, *Am.* **18**, 692).

b) ***Substitutionsderivate von 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäuren-(3)*** $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}H_2C \\ (CH_3)_2C\text{—}CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$.

2-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Isolauronolsäure-hydrobromid $C_9H_{15}O_2Br = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot CBr(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isolauronolsäure und ca. 50%iger Bromwasserstoffsäure bei tagelangem Stehen (WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 381). — Krystalle (aus Petroläther). F: 132—133°. — Mit Natronlauge entsteht Isolauronolsäure.

3-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), α-Brom-dihydroisolauronolsäure $C_9H_{15}O_2Br = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CBr\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Dihydroisolauronolsäure mit PCl_5 und Brom und zersetzt das entstandene Chlorid durch Erwärmen mit Ameisensäure (NOYES, *Am.* **18**, 689). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: 124—125° (N., *Am.* **20**, 789 Anm.). — Wird von kaltem alkoh. Kali in Bromwasserstoff und Isolauronolsäure zerlegt (N., *Am.* **18**, 690).

Methylester $C_{10}H_{17}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_5Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dihydroisolauronolsäure durch Behandlung mit PBr_5 und Eintragen des Produktes in Methylalkohol (PERKIN, *Soc.* **73**, 838). — Öl. Kp_{30}: 123—126°. — Gibt mit alkoh. Kali Isolauronolsäure.

2.3-Dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Isolauronolsäure-dibromid, Dibrom-dihydroisolauronolsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot CBr(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isolauronolsäure und Brom in Chloroformlösung unterhalb 0° (NOYES, *B.* **28**, 552; *Am.* **17**, 430). — Mikroskopische Krystalle (aus Ligroin). F: 138—140° (Zers.) (N.), 141° (N., BLANCHARD, *Am.* **26**, 288). Leicht löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin (N.).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2Br_2 = (CH_3)_3C_5H_4Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Isolauronolsäuremethylester und Brom in Chloroform bei 0° (PERKIN, *Soc.* **73**, 834; **83**, 860). — Gelbes Öl.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2Br_2 = (CH_3)_3C_5H_4Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isolauronolsäureäthylester und Brom in CS_2 bei —20° (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 211) oder in Chloroform bei 0° (PERKIN, *Soc.* **83**, 860). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: ca. 140° (B.). Färbt sich allmählich dunkel und zersetzt sich unter HBr-Entwicklung (P.). — Spaltet, in Eisessiglösung zum Sieden erhitzt, HBr ab und liefert 2-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 59) (P.). Verwandelt sich beim Erhitzen mit Diäthylanilin unter Abgabe von 2 Mol. HBr in α-Camphylsäure-äthylester (S. 84) (P.).

2.4-Dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (?), α-Camphylsäure-bis-hydrobromid, Dibrom-tetrahydro-α-camphylsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CHBr \\ (CH_3)_2C\text{—}CBr(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus α-Camphylsäure und HBr in Eisessig (PERKIN, *Soc.* **83**, 843, 851). — Krystalle (aus Petroläther). F: 156°. — Spaltet bei der Destillation mit Dampf, beim Erhitzen mit Chinolin und anscheinend auch beim Liegen an feuchter Luft HBr ab unter Bildung von α-Camphylsäure.

2-Chlor-3.4-dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (?), Chlordibrom-tetrahydro-β-camphylsäure $C_9H_{13}O_2ClBr_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CHBr \\ (CH_3)_2C\text{—}CCl(CH_3) \end{matrix}$ >CBr·CO_2H (?). *B.* Beim Stehen von Chlor-dihydro-β-camphylsäure (S. 59) über Brom (PERKIN, *Soc.* **73**, 825). — Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 171—172°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, fast unlöslich in kaltem Petroläther. — Die Lösung in verd. Natronlauge zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Bromoform.

13. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ >CH·CO_2H. Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen möglich, jede eine inaktive, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form umfassend. Bekannt ist nur die unter a) aufgeführte inaktive 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2). Ungewiß ist, ob die unter b) aufgeführten (teils aktiven, teils inaktiven) Substitutionsderivate von 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäuren-(2) sterisch sämtlich einer und derselben oder teils der einen, teils der anderen Reihe zugehören. Zum Teil dürften auch sterisch uneinheitliche Verbindungen vorliegen.

a) ***Inakt. 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), inakt. Dihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ >CH·CO_2H. *B.* Aus dem Hydrojodid der inakt. α-Campholytsäure (S. 29) mit Zinkstaub und Alkohol (NOYES, BLANCHARD, *Am.* **26**, 288). — Öl. Kp: 245—247°. — Beständig gegen $KMnO_4$.

Amid $C_9H_{17}ONBr$ = $(CH_3)_3C_5H_6\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 103—104° (N., B., *Am.* **26**, 288).

b) ***Substitutionsderivate von 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäuren-(2)*** $C_9H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{—}C(CH_3)_2 \end{matrix}$ >CH·CO_2H.

Inakt. 2-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), inakt. α-Brom-[dihydro-α-campholytsäure] $C_9H_{15}O_2Br$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ >CBr·CO_2H. *B.* Man behandelt inakt. Dihydro-α-campholytsäure mit PCl_5, erwärmt dann mit 1 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr, zersetzt das $POCl_3$ durch Eintragen in Eiswasser und führt das entstandene α-Brom-dihydro-α-campholytsäure-chlorid durch Erwärmen mit Ameisensäure in die Säure über (NOYES, BLANCHARD, *Am.* **26**, 289). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: 148°. Schwer löslich in kalter Ameisensäure. — Liefert mit alkoh. Kalilauge 1.1.5-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(2).

Rechtsdrehende 5-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Hydrobromid der linksdrehenden α-Campholytsäure $C_9H_{15}O_2Br$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ >CH·CO_2H. *B.* Aus linksdrehender α-Campholytsäure (S. 60) oder aus rechtsdrehender Oxydihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1053) mit rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas Ligroin (NOYES, *B.* **28**, 551; *Am.* **17**, 427; N., PHILLIPS, *Am.* **24**, 291). — Rechteckige Tafeln (aus kaltem Ligroin im Vakuum). F: 98—100° (Zers.) (N.). $[\alpha]_D$: + 94° (in 10%iger Benzollösung) (N., PH.). — Zersetzt sich an feuchter Luft. Wird durch Natronlauge zersetzt, zum Teil unter Rückbildung von α-Campholytsäure (N.).

Inakt. 5-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) $C_9H_{15}O_2Br$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ >CH·CO_2H. Die sterische Identität der unter a) und b) aufgeführten Präparate ist fraglich.

a) Hydrobromid der inakt. α-Campholytsäure. *B.* Durch Einw. von kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure auf inaktive α-Campholytsäure (PERKIN, *Soc.* **83**, 854) oder auf Isolauronolsäure (WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 378). — Weiße Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 100° (P.). Schmilzt je nach Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 88 und 102° *unter Zersetzung (W., C.). — Läßt man eine bei 35—40° hergestellte Lösung der Verbindung* in Ameisensäure zwei Tage im Vakuum über Ätzkali stehen, so scheidet sich Isolauronolsäure aus (P.) Durch Einw. von Alkalilauge entstehen α-Campholytsäure und Isolaurolen (W., C.), außerdem Campholytolacton (Syst. No. 2460) (BLANC, *Bl.* [3] **25**, 81) und inakt. Oxydihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1053) (NOYES, BLANCHARD, *Am.* **26**, 283).

b) Inaktive 5-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) aus α-Campholacton. *B.* Aus inaktivem „α-Campholacton" (Syst. No. 2460) mit kaltgesättigter

Bromwasserstoffsäure (PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 145). — Farblose krystallinische Masse. Erweicht bei 105° und schmilzt bei ca. 108° unter Zersetzung (P., TH., *Soc.* **85**, 145). — Reagiert mit Sodalösung unter Bildung von inaktiver α-Campholytsäure (P., TH., *Soc.* **85**, 147). Liefert mit KCN und HCN in wenig Wasser ein Reaktionsprodukt, aus welchem beim Verseifen mit konz. Salzsäure kleine Mengen von inaktiver Camphersäure erhalten werden (P., TH., *Soc.* **85**, 146; **89**, 799).

Inakt. 5-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{11}H_{19}O_2Br$ $= (CH_3)_3C_5H_5Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt inakt. „α-Campholacton" (Syst. No. 2460), mit PBr_5 und trägt das Reaktionsprodukt in überschüssigen absol. Alkohol ein (PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 145). — Öl. Kp_{70}: 165—170°.

Inakt. 5-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-amid (?), Hydrobromid des Infracampholensäureamids $C_9H_{16}ONBr = (CH_3)_3C_5H_5Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Infracampholensäureamid und 48%iger Bromwasserstoffsäure (FORSTER, *Soc.* **79**, 118). — Platten (aus Essigester). F: 144° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Essigester, löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

Aktive (?) 4.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dibromid der schwach linksdrehenden α-Campholytsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 =$ $\begin{matrix}BrHC\text{——}CH_2\\CH_3\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 5 g schwach linksdrehender α-Campholytsäure (S. 60), gelöst in 20 ccm CS_2, in 7 g Brom, gelöst in 20 ccm CS_2, unter Abkühlung und bei Lichtabschluß (WALKER, *Soc.* **63**, 500). — Krystallinisch. F: 110° (bei raschem Erhitzen). Sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und CS_2. — Wird von Soda schon in der Kälte zerlegt unter Abspaltung von CO_2 und HBr und Bildung einer Verbindung $C_8H_{13}Br$.

Äthylester, Dibromid des Äthylesters der schwach linksdrehenden α-Campholytsäure $C_{11}H_{18}O_2Br_2 = (CH_3)_3C_5H_4Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der schwach linksdrehenden α-Campholytsäure (S. 60) und Brom, beide gelöst in CS_2, in der Kälte und bei Lichtabschluß (WALKER, *Soc.* **63**, 503). — Gelbes, durchdringend riechendes Öl. Nicht destillierbar, flüchtig mit Wasserdampf.

Inakt. 4.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dibromid der inakt. α-Campholytsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 =$ $\begin{matrix}BrHC\text{——}CH_2\\CH_3\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben Isolauronolsäuredibromid aus inakt. α-Campholytsäure und Brom in CS_2 unter Eiskühlung (NOYES, BLANCHARD, *Am.* **26**, 288). Aus inaktiver α-Campholytsäure und Brom in Chloroform bei —10° (PERKIN, *Soc.* **83**, 854). — Farblose Krystalle (aus Petroläther). Erweicht bei 110°, ist bei 116° vollständig geschmolzen (P.); F: 109° (N., BL.).

Inakt. 5.5¹-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (?), Dibromid der Infracampholensäure, Dibromdihydroinfracampholensäure $C_9H_{14}O_2Br_2 =$ $\begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\\CH_2Br\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus 4 g Infracampholensäure in 100 ccm Chloroform und 4 g Brom in 50 ccm Chloroform unter Kühlung durch Kältemischung (FORSTER, *Soc.* **79**, 116). — Rechteckige Blättchen (aus Petroläther). F: 125° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Essigester, ziemlich schwer in siedendem Petroläther.

Amid, Dibromid des Infracampholensäureamids $C_9H_{15}ONBr_2 =$ $\begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\\CH_2Br\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Aus Infracampholensäureamid und Brom in Chloroformlösung unter Kühlung durch Kältemischung (F., *Soc.* **79**, 118). — Nadeln (aus Essigester). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Petroläther.

2.5.5¹-Tribrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (?), Tribrom-dihydroinfracampholensäure $C_9H_{13}O_2Br_3 =$ $\begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\\CH_2Br\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!CBr\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus 5 g Infracampholensäure und 7 g Brom in CS_2 im Dunkeln (F., *Soc.* **79**, 114). — Nadeln (aus Essigester). Schmilzt rasch erhitzt bei 187° (Zers.). Leicht löslich in heißem Essigester.

Inakt. 5-Jod-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Hydrojodid der inakt. α-Campholytsäure $C_9H_{15}O_2I =$ $\begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\\CH_3\cdot IC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Jodwasserstoff in eine Petrolätherlösung von inakt. α-Campholytsäure (BLANC, *Bl.* [3] **25**, 81). — Kleine Prismen. Schmilzt unscharf bei 90—95° unter Zersetzung (BLANC). — Durch Reduktion mit Zinkstaub und kaltem Alkohol entsteht inakt. Dihydro-α-campholytsäure (NOYES, BLANCHARD, *Am.* **26**, 288).

14. ***Phoronsäure*** $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{15}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch 8—10-stdg. Erhitzen von je 10 g Campher mit 5 g Kaliumhydroxyd und 25—30 g Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180—200° (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 70, 82). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 168—169°. Scheint unzersetzt zu destillieren. Unlöslich in CS_2, fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: + 23° (in Alkohol, 1 g in 20,9 ccm Lösung). — Die Salze lösen sich in Alkohol.

15. ***Nononaphthensäure*** („Oktonaphthencarbonsäure") $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{15}\cdot CO_2H\cdot$ *V.* Im Erdöl von Baku (MARKOWNIKOW, Ж. **19** II, 156). Isolierung s. bei der Oktonaphthensäure (S. 21). — Flüssig. Kp: 251—253° (korr.) (ASCHAN, *B.* **24**, 2723), 251°; D_0^0: 0,9902; D_0^{20}: 0,9756 (M., Ж. **27** II, 4); D_0^0: 0,9893; D_{20}^{20}: 0,9795 (A.). Schwer löslich in Wasser (M.). n_D = 1,453 (A.). Molekularrefraktion: A. — Natriumsalz. Amorphe Masse (M., Ж. **27** II, 4). — $AgC_9H_{15}O_2$. Käsiger Niederschlag (A.). — Calciumsalz. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (M., Ж. **27** II, 4). — $Ba(C_9H_{15}O_2)_2$ (bei 100°). Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser (A., vgl. dagegen M., Ж. **27** II, 4).

Methylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_8H_{15}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssig. Riecht in verd. Zustande fruchtähnlich (ASCHAN, *B.* **24**, 2723). Kp_{756}: 205—206° (korr.) (MARKOWNIKOW, Ж. **27** II, 4). Kp: 211—213° (korr.); $D_{19,4}^{18,4}$: 0,9352 (A.).

Chlorid $C_9H_{15}OCl = C_8H_{15}\cdot COCl$. *B.* Aus Nononaphthensäure und Phosphorpentachlorid (ASCHAN, *B.* **24**, 2724). — Flüssig. Kp: 206—208° (unkorr.).

Amid $C_9H_{17}ON = C_8H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Methylesters (s. o.) mit konz. Ammoniak auf 150° (MARKOWNIKOW, Ж. **19** II, 156). Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniumcarbonat (ASCHAN, *B.* **24**, 2724). — Blätter (aus benzolhaltigem Ligroin). F: 126° bis 127° (M., Ж. **27** II, 4), 128—129° (A.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol (A.).

7. Carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***3.5-Dimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{18}O_2$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-CH(CH_3)-CH_2 \\ \quad | \\ CH_3\cdot HC\text{——}CH_2\text{——}CH_2 \end{array} \!\!>\! CH\cdot CO_2H.$$

B. Aus 2 g 3.5-Dimethyl-cycloheptadien-(1.5)-carbonsäure-(1) beim Kochen mit 80 g Amylalkohol und 8 g Natrium (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 34). — Nicht erstarrendes Öl von starkem Fettsäuregeruch. — $AgC_{10}H_{17}O_2$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_7H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 151° (B., D., *A.* **358**, 34).

2. ***α-Cyclohexyl-buttersäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

α-[1-Brom-cyclohexyl]-buttersäure $C_{10}H_{17}O_2Br = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CBr\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ oder **α-Brom-α-cyclohexyl-buttersäure** $C_{10}H_{17}O_2Br = C_6H_{11}\cdot CBr(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der α-[Cyclohexen-(1)-yl]-buttersäure bezw. α-Cyclohexyliden-buttersäure (S. 63) und HBr in Eisessig (WALLACH, CHURCHILL, RENTSCHLER, *A.* **360**, 56). — Krystalle (aus Äther). F: 107—108°.

3. ***4-Methoäthyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydrocuminsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 15 g Cuminsäure in 700 g Amylalkohol mit 90 g Natrium, unterwirft das Reaktionsprodukt nochmals der gleichen Behandlung und entfernt dann die unvollständig hydrierten Beimengungen durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung (MARKOWNIKOW, *J. pr.* [2] **57**, 95). — Große Krystalle (aus verdunstendem Petroläther). Monoklin prismatisch (WERNADSKI, *J. pr.* [2] **57**, 96; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 623). F: 94—95°. Siedet von 269° ab, wobei anscheinend eine isomere Säure entsteht. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther. Sehr schwache Säure; die Alkalisalze werden durch Wasser teilweise zerlegt. — $AgC_{10}H_{17}O_2 + {}^1/_2H_2O$. Niederschlag, durch längeres Trocknen bei 100° sich zersetzend. — $Ca(C_{10}H_{17}O_2)_2 + 2C_{10}H_{18}O_2$. Nädelchen, schmilzt unter 100°; ziemlich schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. — $Ca(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Nädelchen.

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz mit CH_3I (MARKOWNIKOW, *J. pr.* [2] **57**, 100). — Kp: 234—235° (korr.). D_0^{20}: 0,9465.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester durch 20-stdg. Erhitzen mit starkem Ammoniak auf 100° im geschlossenen Rohr (M., *J. pr.* [2] **57**, 100). — Nadeln (aus Wasser). F: 169,5—170,5° (korr.). Sehr wenig löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

4. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $H_2C<\frac{CH_2 \cdot CH(CH_3)}{CH_2 \cdot C(CH_3)_2}>CH \cdot CO_2H$.

5-Chlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester, δ-Chlor-cyclogeraniolan-carbonsäureäthylester $C_{12}H_{21}O_2Cl = ClHC<\frac{CH_2 \cdot CH(CH_3)}{CH_2 - C(CH_3)_2}>CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gemisch von Stereoisomeren (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 173 Anm.). — *B.* Aus trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolan-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 1053) und PCl_5 in Benzol unter anfänglicher Kühlung (M., W., *A.* **366**, 172). — Farb- und geruchloses Öl. $Kp_{6,5}$: 111—112°.

5-Brom-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester, δ-Brom-cyclogeraniolan-carbonsäure-äthylester $C_{12}H_{21}O_2Br$ = $BrHC<\frac{CH_2 \cdot CH(CH_3)}{CH_2 - C(CH_3)_2}>CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gemisch von Stereoisomeren (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 173 Anm.). — *B.* Analog der Chlorverbindung (M., W., *A.* **366**, 172). — Farb- und geruchloses Öl. Kp_6: 125—128°. — Zerfällt beim Destillieren zum Teil in HBr und ein Gemisch der beiden stereoisomeren Ester $HC<\frac{CH - CH(CH_3)}{CH_2 - C(CH_3)_2}>CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 66).

3.4-Dibrom-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2), α-Cyclogeraniumsäure-dibromid $C_{10}H_{16}O_2Br_2 = H_2C<\frac{CHBr \cdot CBr(CH_3)}{CH_2 —— C(CH_3)_2}>CH \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. TIEMANN, *B.* **33**, 3714. — *B.* Aus α-Cyclogeraniumsäure (S. 65) und Brom in Chloroform (T., SEMMLER, *B.* **26**, 2726). — Krystalle (aus Ligroin). F: 121°.

5. ***1-Methyl-cyclopentan-[α-isobuttersäure]-(3), α-[3-Methyl-cyclopentyl]-isobuttersäure, Dihydro-α-fencholensäure*** (von SEMMLER, *B.* **39**, 2579 als Dihydrofencholensäure α bezeichnet) $C_{10}H_{18}O_2 = \frac{H_2C \cdot CH_2}{CH_3 \cdot HC \cdot CH_2}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **39**, 2582. — *B.* Das Nitril entsteht neben Oxydihydro-α-fencholensäure-nitril (Syst. No. 1053), wenn man durch [d-Fenchon]-imid bei ca. 105° 36—48 Stdn. lang Luft leitet; man verseift es durch 8-stdg. Kochen mit $30^0/_0$iger alkoh. Kalilauge zum Amid und dieses durch 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° im geschlossenen Rohr zur Säure (MAHLA, *B.* **34**, 3778). — Kp_{10}: 140,5—141° (SEMMLER, *B.* **39**, 2579); Kp_{13}: 145—146° (M.). D^{15}: 0,9816 (M.); D^{20}: 0,9742 (S.). n_D: 1,45962 (S.). α_D: +4,10° (l = 10 cm) (S.); $\alpha_D^{15,5}$: +4,30° (l = 10 cm) (M.). — $AgC_{10}H_{17}O_2$. Krystalle (aus Wasser) (M.).

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_9: 90°; D^{22}: 0,93306; n_D: 1,44662; Mol.-Refr.: SEMMLER, *B.* **39**, 2580. α_D: +3° (l = 10 cm) (S.).

Amid $C_{10}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Krystalle (aus Essigester). F: 130,5° (MAHLA, *B.* **34**, 3779). Sublimiert langsam bei 107° (M.). Löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (M.). Dreht fast gleich stark nach rechts wie das Amid der Fencholsäure (SEMMLER, *B.* **39**, 2579). — Läßt sich durch alkoh. Kalilauge nur schwer, durch konz. Salzsäure aber fast quantitativ zur Säure verseifen (M.).

Nitril $C_{10}H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Betäubend scharf riechendes Öl. Kp_{23}: 98—104° (MAHLA, *B.* **34**, 3779). $D^{16,5}$: 0,8951. Fast unlöslich in Wasser. $n_D^{17,5}$: 1,44743. α_D^{18}: +25° (l = 10 cm). — Schwer verseifbar.

1-Chlor-1-methyl-cyclopentan-[α-isobuttersäure]-(3), α-[3-Chlor-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäure, α-Fencholensäure-hydrochlorid, Hydrochlor-α-fencholensäure $C_{10}H_{17}O_2Cl = \frac{H_2C \cdot CH_2}{CH_3 \cdot ClC \cdot CH_2}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von α-Fencholensäure (WALLACH, *A.* **269**, 335; BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **42**, 2702) oder von Oxydihydro-α-fencholensäure-lacton (BL., Z.) oder von γ-Fencholensäure (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 435) mit rauchender Salzsäure. — Krystalle (aus Petroläther). F: 97—98° (W.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird unter Bildung von Oxydihydro-α-fencholensäure-lacton HCl abgespalten (BL., Z.). Alkalien spalten HCl ab unter Rückbildung von α-Fencholensäure (BL., Z.).

6. ***l-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Dihydro-β-fencholensäure*** (von SEMMLER, *B.* **39**, 2579, als Dihydrofencholensäure b bezeichnet), ***Fencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2 \cdot H_2C\cdot CH_2 > C(CH_3)\cdot CO_2H$. Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend. Sicher bekannt sind nur die drei unter a), b) und c) aufgeführten Formen der 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), die sterisch einer und derselben Reihe zugehören.

a) ***Rechtsdrehende Fencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2 \cdot H_2C\cdot CH_2 > C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von d-Fenchon mit der $1^1/_2$—2-fachen Menge Kaliumhydroxyd auf 220—240° im Autoklaven (neben geringen Mengen einer isomeren Säure) (WALLACH, *A.* **369**, 72). Das Amid entsteht durch ca. 4-stdg. Kochen von d-Fenchon mit 1 Mol.-Gew. Natriumamid in Benzol; man verseift es durch mehrstündiges Kochen mit alkoh. Kalilauge (SEMMLER, *B.* **39**, 2578). — Harte Krystalle. F: 18—19° (W., *A.* **369**, 73). Kp: 255—256°; Kp_{17}: 151—152° (W., *A.* **369**, 72); Kp_{10}: 140—141° (S.). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (W., *A.* **369**, 72). D^{15}: 0,9742 (S.); D^{20}: 0,9700 (W., *A.* **369**, 73). Schwer löslich in kaltem Wasser (W., *A.* **369**, 72). n_D^{20}: 1,4563 (W., *A.* **369**, 73); n_D^{15}: 1,45862 (S.). α_D (l = 10 cm): +3°12′ (S.), +3° 55′ (W., *A.* **369**, 74). Wird aus den Lösungen ihrer Alkalisalze schon durch überschüssige CO_2 ausgefällt (W., *A.* **369**, 74). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung, Ansäuern mit Schwefelsäure und Behandeln mit Dampf erhält man neben anderen Produkten ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2460) und zwei Oxylactone $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 2507) (W., *A.* **369**, 86). Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, sehr wenig in überschüssigem Alkali; beim Erhitzen sind sie z. T. unzersetzt flüchtig (W., *A.* **369**, 74). Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes entsteht neben anderen Produkten Apofenchen (Bd. V, S. 80) (W., RITTER, *A.* **369**, 77). — $AgC_{10}H_{17}O_2$. Schwer löslich (W., *A.* **369**, 73).

Methylester $C_{11}H_{20}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Fencholsäure (SEMMLER, *B.* **39**, 2579). Aus dem Silbersalz der Fencholsäure und CH_3I (S.). — Kp_{12}: 91°. D^{22}: 0,9295. n_D: 1,44260; Mol.-Refr.: S., *B.* **39**, 2579. α_D: +3,0° (l = 10 cm) (S.).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Fencholsäurechlorid und Natriumäthylat (WALLACH, *A.* **369**, 75). — Schwach angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp: 222—223° (W.). Kp_{10}: 97° (SEMMLER, *B.* **39**, 2579). D^{19}: 0,913 (W.); D^{20}: 0,9129 (S.). n_D^{19}: 1,4392 (W.); n_D^{20}: 1,43958 (S.). α_D: +3,50° (l = 10 cm) (S.).

Isoamylester $C_{15}H_{28}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Fencholsäurechlorid und Natriumisoamylat (W., *A.* **369**, 75). — Sehr schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 262° bis 269°. D^{19}: 0,903. n_D^{19}: 1,4436.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Fencholsäure mit überschüssigem PCl_5 im Wasserbade (W., *A.* **369**, 75). — Kp_{750}: 218° bis 219°; Kp_{15}: 100°. D^{20}: 1,0045. n_D^{20}: 1,4606. $[\alpha]_D^{19}$: —2,43°.

Amid $C_{10}H_{19}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* aus d-Fenchon s. o. bei der Säure. Entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak in eine gekühlte äther. Lösung von Fencholsäurechlorid oder durch Umsetzung des Chlorids mit starkem wäßr. Ammoniak (W., *A.* **369**, 76). — Blätter (aus Methylalkohol). F: 94° (SEMMLER, *B.* **39**, 2578; W.). Kp_{11}: 160° (S.). α_D: ca. +1° (in 25%iger äther. Lösung, l = 10 cm) (S.; vgl. WALLACH, *A.* **369**, 77 Anm.). — Liefert bei der Einw. von Brom und Natronlauge Difenchelylharnstoff (Syst. No. 1594) (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **146**, 181).

b) ***Linksdrehende Fencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2 \cdot H_2C\cdot CH_2 > C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{19}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumamid auf l-Fenchon (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **148**, 1401; vgl. BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **5**, 522). — F: 94°.

c) ***Inaktive Fencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2 \cdot H_2C\cdot CH_2 > C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{19}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Mischen der beiden aktiven Fencholsäureamide (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **148**, 1401; vgl. BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **5**, 523). Entsteht im Gemisch mit einem Stereoisomeren (?) durch Erhitzen von 1-Methyl-3-methoäthyl-1-benzoyl-cyclopentan (Bd. VII, S. 381) mit Natriumamid in Gegenwart von Toluol (BOU., L., *C. r.* **148**, 1400, 1525). — F: 116°; schwerer löslich als die optischen Komponenten (BOU., L., *C. r.* **148**, 1401). — Liefert bei der Einw. von NaOBr ein Gemisch

symmetrischer Difenchelylharnstoffe $CO(NH\cdot C_9H_{17})_2$ (Syst. No. 1594), welches sich nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 180—200° in zwei stereoisomere Difenchelylharnstoffe vom Schmelzpunkt 162—163° und 148° trennen läßt (Bou., L., *C. r.* **148**, 1525).

7. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dihydropulegensäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2] \\ H_2C\text{———}CH(CH_3) \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$.

3[1]-Chlor-1-methyl-3-methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-methylester, Pulegensäuremethylester-hydrochlorid, Hydrochlorpulegensäure-methylester $C_{11}H_{19}O_2Cl$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH[CCl(CH_3)_2] \\ H_2C\text{———}CH(CH_3) \end{matrix} > CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Pulegensäure in Methylalkohol (WALLACH, *A.* **289**, 352). — Erstarrt im Kältegemisch. Kp_{12}: 113—116° (W., *A.* **289**, 352). — Gibt beim Kochen mit methylalkoh. Natriummethylatlösung Pulegensäuremethylester, das Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2460) und β-Pulegensäure (WALLACH, *C.* **1898 I**, 574; *A.* **300**, 260; vgl. BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 313).

8. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-essigsäure-(5), 2.2.3-Trimethyl-cyclopentylessigsäure, Dihydro-α-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 73. — Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend. Die im folgenden unter a) behandelte rechtsdrehende Säure nebst ihrem Bromderivat und die unter b) behandelte inaktive Säure gehören sterisch zu einer und derselben Reihe. Von der unter c) behandelten Verbindung ist es fraglich, ob sie ebenfalls zu dieser oder zur diastereoisomeren Reihe gehört.

a) ***Rechtsdrehende Dihydro-α-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht als Hauptprodukt, wenn man durch auf 100° erhitztes [d-Campher]-imid 8—10 Stdn. Luft leitet; man verseift durch langes Kochen mit alkoh. Kalilauge (MAHLA, TIEMANN, *B.* **33**, 1930). — Farbloses Öl. Kp_{22}: 160°; Kp: 258°. Flüchtig mit Wasserdampf. D: 0,98048. n_D: 1,46277. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser. α_D: +28° 26′ (l = 10 cm). — Liefert bei der Oxydation mit wäßr. $KMnO_4$ eine Oxysäure $C_{10}H_{16}O_5$ (Syst. No. 1132) und eine Säure $C_{10}H_{14}O_6$ (s. u.). Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht Isocamphoronsäure.

Säure $C_{10}H_{14}O_6$. *B.* Entsteht neben der Oxysäure $C_{10}H_{16}O_5$ bei der Oxydation von rechtsdrehender Dihydro-α-campholensäure mit wäßr. $KMnO_4$ (MAHLA, TIEMANN, *B.* **33**, 1935). In geringer Menge aus der Oxysäure $C_{10}H_{16}O_5$ durch weitere Oxydation mit $KMnO_4$ (M., T.). — Prismen. F: 198°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Äther, etwas löslich in Essigester, fast unlöslich in Chloroform.

Äthylester der rechtsdrehenden Dihydro-α-campholensäure $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen der rechtsdrehenden Dihydro-α-campholensäure mit 3%iger alkoh. Salzsäure (M., T., *B.* **33**, 1932). — Obstartig riechendes Öl. Kp: 230°. α_D: +25° 33′ (l = 10 cm).

Amid der rechtsdrehenden Dihydro-α-campholensäure $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch unvollständige Verseifung des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (M., T., *B.* **33**, 1931). — Blättchen (aus Essigester). F: 143°; leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin; α_D: +2,5° (in absol. Alkohol, l = 10 cm, p = 10) (M., T.). — Durch Einw. von Kaliumhypobromit entsteht „Dihydro-α-campholenamin" $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot NH_2$, außerdem der Harnstoff $(CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_6(CH_3)_3$ (Syst. No. 1594, bei Dihydro-α-campholenamin) (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 74).

Nitril der rechtsdrehenden Dihydro-α-campholensäure $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_3C_5H_6\cdot HC_2\cdot CN$. *B.* siehe oben bei rechtsdrehender Dihydro-α-campholensäure. — Öl; Kp: 225° bis 228°; D: 0,90904; n_D: 1,46108; α_D: +28° 53′ (l = 10 cm) (MAHLA, TIEMANN, *B.* **33**, 1929, 1931).

1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-bromessigsäure-(5)-äthylester, [2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-bromessigsäure-äthylester, α-Brom-[dihydro-α-campholensäure]-äthylester $C_{12}H_{21}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt rechtsdrehende Dihydro-α-campholensäure mit PCl_5, dann mit Brom und gießt in absol. Alkohol (BLAISE,

Blanc, *Bl.* [3] **27**, 75). — Kp_{12}: 135—140°. — Mit alkoh. Kalilauge entsteht 2.2.3-Trimethyl-cyclopentyliden-essigsäure (S. 73).

b) ***Inaktive Dihydro-α-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Campher-imid analog der rechtsdrehenden Form, s. S. 33 unter a) (Blanc, Desfontaines, *C. r.* **136**, 1143; *Bl.* [3] **29**, 608). — Siedet bei derselben Temp. wie die rechtsdrehende Form.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. F: 126° (B., D., *C. r.* **136**, 1143; *Bl.* [3] **29**, 608). — Mit NaOBr entstehen inaktives „Dihydro-α-campholenamin" (Syst. No. 1594) und ein inaktiver Harnstoff $(CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_6(CH_3)_3$ (B., D.).

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CN$. Siedet bei derselben Temperatur wie die rechtsdrehende Form (B., D., *C. r.* **136**, 1143).

c) ***Derivat einer wahrscheinlich optisch aktiven Dihydro-α-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\cdots CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ***von fraglicher sterischer Zugehörigkeit.***

2.3-Dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-essigsäure-(5), 3.4-Dibrom-2.2.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Dibromid der rechtsdrehenden α-Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2Br_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2 \\ BrHC\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Campholensäure, gelöst in völlig trocknem Chloroform, und Brom bei —15° (Thiel, *B.* **26**, 924). — Krystalle (aus Petroläther). F: 96,5—97°. Äußerst löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird schon durch Wasser zersetzt.

9. ***1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Campholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Haller, Blanc, *C. r.* **130**, 377. Ist in zwei enantiostereoisomeren aktiven Formen und der zugehörigen inaktiven Form bekannt.

a) ***Rechtsdrehende 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), d-Campholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* d-Campholsäure wird neben anderen Produkten gebildet, wenn man d-Campher in Dampfform bei 300—400° über Kalikalk leitet (Delalande, *A. ch.* [3] **1**, 120; *A.* **38**, 337) oder ein Gemisch von d-Campher und Natronkalk im geschlossenen Rohr 20 Stdn. auf 350° erhitzt (de Montgolfier, *A. ch.* [5] **14**, 101); in nahezu theoretischer Ausbeute — neben etwas d-Isocampholsäure — entsteht sie, wenn man d-Campher mit 2 Tln. völlig wasserfreiem, frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd 24 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 280—290° erhitzt (Guerbet, *C. r.* **148**, 721; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 420; **7**, 69). Neben anderen Produkten durch längeres Kochen von d-Campher mit alkoh. Kalilauge (Kachler, *A.* **162**, 268). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man d-Campher in siedendem Petroleum mit Kalium behandelt, nach dem Abkühlen das ausgeschiedene weiße Reaktionsprodukt abpreßt und in Wasser einträgt (Malin, *A.* **145**, 201) oder wenn man d-Campher in Benzol, Toluol oder Xylol mit Natrium erhitzt, das Lösungsmittel verjagt und das Reaktionsprodukt unter Druck auf 280° erhitzt (de Montgolfier, *A. ch.* [5] **14**, 99; Errera, *G.* **22** I, 208, Guerbet, *A. ch.* [7] **4**, 291; *Bl.* [3] **11**, 426, 905; [4] **7**, 64, 69; *C. r.* **149**, 931; *C.* **1910** I, 823). Durch 24-stdg. Erhitzen von d-Borneol mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 250° bis 275° (Guerbet, *C. r.* **147**, 70; *C.* **1908** II, 1775). Durch mehrstündiges Erwärmen von Brom-d-campholsäure in Eisessig mit Zinkstaub auf 50—60° (Haller, Blanc, *C. r.* **130**, 377). — Prismen (aus 80%igem Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (v. Zepharovich, *Z. Kr.* **11**, 42; de M., *A. ch.* [5] **14**, 102; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 726). F: 105—106° (de M., *A. ch.* [5] **14**, 100), 106° (Gue., *A. ch.* [7] **4**, 293). Kp: 253—255° (de M., *A. ch.* [5] **14**, 100); Kp_{758}: 255° (Gue., *A. ch.* [7] **4**, 293). Ziemlich flüchtig mit Dampf (Kachler, *A.* **162**, 261, 270). Spurenweise löslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser (K., *A.* **162**, 261); bei 19° löst 1 l Wasser 0,16 g Campholsäure (Gue., *A. ch.* [7] **4**, 294). 100 Tle. 80%iger Alkohol lösen bei 15° 64,5 Tle. Säure (Gue., *C. r.* **148**, 722; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 419). $[\alpha]_j$: +49° 8′ (in Alkohol, 2,1 g in 15,6 ccm Lösung) (de M., *A. ch.* [5] **14**, 100); $[\alpha]_D^{15}$: +49,8° (1 Gramm-Mol. in 1 l Alkohol) (Gue., *A. ch.* [7], **4**, 293); $[\alpha]_D^{18}$: +49° 9′ (in Alkohol; 0,4014 g in 20 ccm Lösung) (Haller, Blanc, *C. r.* **130**, 377). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1410,1 Cal. (Berthelot, Rivals, *A. ch.* [7] **7**, 42). Elektrolytische Dissoziationskonstante k

bei 25°: 4×10^{-6} (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 405). Veresterungsgeschwindigkeit: GUE., *Bl.* [3] **11**, 492. Wird aus den Lösungen ihrer Alkalisalze durch CO_2 gefällt (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 294). — d-Campholsäure ist löslich in rauchender Salpetersäure, daraus durch Wasser unverändert fällbar; beim Kochen mit HNO_3 wird sie langsam oxydiert unter Bildung von Camphersäure und Camphoronsäure (K., *A.* **162**, 261). Bei 10-stdg. Erhitzen mit 4 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 2) im geschlossenen Rohr erhält man ein 1.3.5-Trimethyl-cyclohexan (Bd. V, S. 45) und ein Produkt, das sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Pseudocumolsulfonsäure löst (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 296, 303). Beim Erhitzen mit 8 At.-Gew. feuchtem Brom auf ca. 100° im geschlossenen Rohr erhält man neben Camphansäure (Syst. No. 2619) ein harziges Produkt, das bei der Destillation unter HBr-Abspaltung Camphersäureanhydrid liefert (K., *A.* **162**, 264). Erhitzen mit trocknem Brom im geschlossenen Rohr führt zur Bildung geringer Mengen einer Säure $C_{10}H_{12}O_2$ (GUE., *C. r.* **125**, 34). d-Campholsäure zersetzt sich in der Kalischmelze erst bei hoher Temperatur (BARTH, *A.* **107**, 249). Wird durch 10-stdg. Erhitzen mit kaltgesättigter Salzsäure auf 200° nur zu einem sehr geringen Betrag unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs zersetzt; bei 10-stdg. Erhitzen mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure auf 200° im geschlossenen Rohr entsteht Campholen (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 295), ebenso durch Destillation mit P_2O_5 (DELALANDE, *A. ch.* [3] 1, 125; *A.* **38**, 340). Ferner erhält man Campholen durch Erhitzen eines Gemisches von campholsaurem Kalium mit Natronkalk und Rektifizieren des Destillationsproduktes über Natrium (K., *A.* **162**, 266) oder durch Mischen von 100 g Campholsäure mit 130 g PCl_5, Verjagen des entstandenen $POCl_3$ und Kochen des Rückstandes nach Zusatz von 1 g P_2O_5 (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 340). Löslich in konz. Schwefelsäure, wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt; fügt man zu der Lösung in konz. Schwefelsäure bei 0° rauchende Schwefelsäure, so entweichen SO_2 und CO und beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich Dicampholen (Bd. V, S. 81) ab (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 304).

$NH_4C_{10}H_{17}O_2$. *B.* Scheidet sich beim Einleiten von NH_3 in eine äther. Lösung der Säure als weißes Pulver ab; verliert an der Luft schnell das NH_3 (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 307; vgl. KACHLER, *A.* **162**, 263). — $NaC_{10}H_{17}O_2 + 5H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen, schwerer löslich als das Kaliumsalz (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 308; verliert das Wasser bei 100° (K., *A.* **162**, 262). — $KC_{10}H_{17}O_2 + 2H_2O$. Blättchen, verwittert an der Luft; sehr leicht löslich in Wasser (MALIN, *A.* **145**, 202; GUE., *A. ch.* [7] **4**, 307). — $Cu(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol; krystallisiert aus Äther mit 1 Mol. Äther in langen dunkelgrünen Krystallen, die an der Luft den Äther abgeben (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 311). — $AgC_{10}H_{17}O_2$. Nädelchen (aus verdunstendem Wasser); sehr wenig löslich in Wasser (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 313, vgl. DELALANDE, *A. ch.* [3] 1, 122). — $Mg(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Krystalle (aus 40%igem Alkohol); in verd. Alkohol viel leichter löslich als in Wasser (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 310). — $Ca(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Blätter (aus verdunstendem Wasser); in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (DEL., *A. ch.* [3] 1, 123; GUE., *A. ch.* [7] **4**, 310). — $Sr(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Krystalle (aus 80%igem Alkohol); in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 310). — $Ba(C_{10}H_{17}O_2)_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus verdunstendem Wasser); sehr wenig löslich in Wasser, etwas leichter in verd. Alkohol (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 309). — $Zn(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Dreieckige Tafeln (aus Äther); unlöslich in Wasser und Alkohol (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 311). — $Co(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Krystalle (aus Äther); unlöslich in Wasser und Alkohol, violettrot löslich in Äther (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 313). — $Ni(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Grüne Kryställchen (aus Äther); unlöslich in Wasser und Alkohol, grün löslich in Äther (GUE., *A. ch.* [7] **4**, 313).

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Tl. Methylalkohol und 2 Tln. [d-Campholsäure]-chlorid (GUERBET, *Bl.* [3] **11**, 494; *A. ch.* [7] **4**, 317). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 208°. D°: 0,9723.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [d-Campholsäure]-chlorid und Äthylalkohol (GUERBET, *Bl.* [3] **11**, 494; *A. ch.* [7] **4**, 318). — Farbloses, angenehm pfefferähnlich riechendes Öl; bleibt bei —20° flüssig; Kp_{759}: 220°; Kp_{20}: 106—107°; D°: 0,9534 (G.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol Campholalkohol (Bd. VI, S. 45) (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 750; D.R.P. 164294; *C.* **1905** II, 1701).

Isopropylester $C_{13}H_{24}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-Campholsäure]-chlorid und Isopropylalkohol (GUERBET, *Bl.* [3] **11**, 495; *A. ch.* [7] **4**, 318). — Farbloses Öl. Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 228°. D°: 0,9377.

Isobutylester $C_{14}H_{26}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-Campholsäure]-chlorid und Isobutylalkohol (G., *Bl.* [3] **11**, 495; *A. ch.* [7] **4**, 319). — Farbloses Öl. Kp: 250°. D°: 0,9365.

Amylester $C_{15}H_{28}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus [d-Campholsäure]-chlorid und Amylalkohol (G., *Bl.* [3] **11**, 495; *A. ch.* [7] **4**, 319). — Farbloses Öl. Kp: 263—265°. D°: 0,9361.

Phenylester $C_{16}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von [d-Campholsäure]-chlorid mit Phenol (G., *Bl.* [3] **11**, 496; *A. ch.* [7] **4**, 320). — F: 20°. Kp: 305°.

Anhydrid $C_{20}H_{34}O_3 = [(CH_3)_4C_5H_5\cdot CO]_2O$. *B.* Durch einstündiges Kochen von 150 g d-Campholsäure mit 120 g Essigsäureanhydrid (G., *A. ch.* [7] **4**, 321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56°. Kp_{20}: 209—210°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform und CS_2. — Geht beim Kochen mit absol. Alkohol nur sehr langsam in den Äthylester über.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_4C_5H_5\cdot COCl$. *B.* Aus 200 g d-Campholsäure mit 270 g PCl_5 (G., *A. ch.* [7] **4**, 326; vgl. KACHLER, *A.* **162**, 265). — Farbloses, an der Luft etwas rauchendes Öl. Kp: 220—222° (G.). Liefert mit Natrium Dicampholyl (Bd. VII, S. 599) (G., *A. ch.* [7] **4**, 331).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Einleiten von NH_3 in eine äther. Lösung von Campholsäurechlorid oder aus dem Chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak, ferner durch Erhitzen von campholsaurem Ammonium auf 230° im geschlossenen Rohr (ERRERA, *G.* **22** I, 212). — Geruchlose Prismen (aus Petroläther) oder Tafeln (aus verd. Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (LA VALLE, *Z. Kr.* **25**, 394; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 727). F: 79—80°; etwas löslich in kaltem, ziemlich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol (E.). — Wird durch Alkalien schwer, durch Salzsäure bei 180° im geschlossenen Rohr leicht verseift (E.).

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid durch Destillation mit P_2O_5 (ERRERA, *G.* **22** I, 213). — Erinnert in Aussehen und Geruch an Campher. F: 72—73°; Kp: 217—219°. Flüchtig mit Dampf. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Mitteln. — Sehr beständig gegen Alkalien; wird durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° leicht zur Säure verseift.

Aktive 3[1]-Brom-1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Brom-d-campholsäure $C_{10}H_{17}O_2Br = \begin{matrix} CH_2Br\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Campholid (Syst. No. 2460; aus [d-Camphersäure]-anhydrid) in Eisessig mit Bromwasserstoff (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3631). — Große Tafeln (aus Äther oder Essigester). Monoklin sphenoidisch (FRAPRIE, in *Groth, Ch. Kr.* **3**, 727). F: 177° (Gasentwicklung) (B., V.). Löslich in Sodalösung (B., V.). — Gibt mit Eisessig und Zinkstaub erhitzt d-Campholsäure (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 377).

b) ***Linksdrehende 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)***

l-Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von l-Borneol mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 280° (GUERBET, *C. r.* **148**, 98; *C.* **1909** I, 1161; *Bl.* [4] **5**, 273). — Prismen (aus 80%igem Alkohol) (G., *C. r.* **148**, 722; *Bl.* [4] **5**, 419). F: 106—107° (G., *C. r.* **148**, 99; *Bl.* [4] **5**, 274). Kp_{760}: 250° (G., *Bl.* [4] **5**, 274). 100 Tle. 80%iger Alkohol lösen bei 15° 64,5 Tle. l-Campholsäure (G., *C. r.* **148**, 722; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 419). $[\alpha]_D^{15}$: —49,1° (1 g-Mol. in 1 l 95%igem Alkohol) (G., *C. r.* **148**, 99). — $NaC_{10}H_{17}O_2 + 5H_2O$. Perlmutterglänzende, verwitternde Blättchen. Leicht löslich in Wasser (G., *C. r.* **148**, 100, 722; *Bl.* [4] **5**, 274). — $Cu(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Grüne Prismen mit 1 Mol. Äther (aus Äther) (G., *C. r.* **148**, 100; *Bl.* [4] **5**, 274).

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [l-Campholsäure]-chlorid und Methylalkohol (GUERBET, *C.* **1909** I, 1161; *Bl.* [4] **5**, 274). — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp_{762}: 211° (korr.).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l-Campholsäure]-chlorid und absol. Alkohol (G., *C. r.* **148**, 100; *C.* **1909** I, 1161; *Bl.* [4] **5**, 275). Durch längeres Kochen von [l-Campholsäure]-anhydrid mit absol. Alkohol (G.). — Farbloses Öl von kräftigem, pfefferartigem Geruch. Kp_{765}: 228° (korr.). — Wird durch Alkalien unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht, dagegen durch HI bei 100° leicht verseift.

Anhydrid $C_{20}H_{34}O_3 = [(CH_3)_4C_5H_5\cdot CO]_2O$. *B.* Durch Erhitzen von l-Campholsäure mit Essigsäureanhydrid (G., *C. r.* **148**, 100; *C.* **1909** I, 1161; *Bl.* [4] **5**, 275). — Farblose, viereckige Täfelchen (aus Aceton). F: 57—58°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Chloroform. — Verwandelt sich beim Kochen mit absol. Alkohol langsam in den [l-Campholsäure]-äthylester.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_4C_5H_5\cdot COCl$. *B.* Aus l-Campholsäure und PCl_5 (G., *C. r.* **148**, 100; *C.* **1909** I, 1161; *Bl.* [4] **5**, 275). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 222°. — Wird durch Erhitzen mit etwas P_2O_5 in HCl, CO und Campholen gespalten.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [l-Campholsäure]-chlorid und wäßr. Ammoniak in Gegenwart von etwas Äther (G., *C. r.* **148**, 100; *C.* **1909** I, 1161; *Bl.* [4] **5**, 276). — Farblose Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 78—79°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

c) ***Inaktive 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), dl-Campholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}$ $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von dl-Isoborneol mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf 250—280° (GUERBET, *C. r.* **148**, 721; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 418). Durch Krystallisieren eines Gemisches gleicher Teile d- und l-Campholsäure aus Alkohol (G.). — Täfelchen (aus 80%igem Alkohol), anscheinend hexagonal. F: 109°. 100 Tle. 80%iger Alkohol lösen bei 15° 19,8 Tle. dl-Campholsäure. — $NaC_{10}H_{17}O_2 + 8H_2O$.

Anhydrid $C_{20}H_{34}O_3$ = $[(CH_3)_4C_5H_5\cdot CO]_2O$. *B.* Durch Erhitzen von dl-Campholsäure mit Essigsäureanhydrid (G., *C. r.* **148**, 722; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 419). — F: 66°.

Amid $C_{10}H_{19}ON$ = $(CH_3)_4C_5H_5\cdot CO\cdot NH_2$. F: 90° (G., *C. r.* **148**, 722; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 419).

Inaktive 3[1]-Brom-1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), dl-Bromcampholsäure $C_{10}H_{17}O_2Br$ = $\begin{matrix} CH_2Br\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}$ $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Campholid durch Bromwasserstoff-Eisessig (KOMPPA, *B.* **41**, 4472). — Tafeln (aus Benzol-Ligroin). F: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

10. ***Isocampholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Entsteht neben d-Campholsäure und anderen Produkten, wenn man d-Campher in Xylol mit Natrium erhitzt, das Lösungsmittel verjagt und das Reaktionsprodukt im geschlossenen Rohr 24 Stdn. auf 280—290° erhitzt; man trägt dann in Wasser ein, neutralisiert nahezu mit Salzsäure, leitet CO_2 ein, wodurch Campholsäure abgeschieden wird, fällt aus dem Filtrat die Isocampholsäure mit Salzsäure und reinigt durch Verestern mit Alkohol und HCl und Überführung in das Calciumsalz (GUERBET, *Bl.* [3] **11**, 905). In geringer Menge (neben d-Campholsäure) durch 24-stdg. Erhitzen von d-Borneol mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 250—275° oder von d-Campher mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf 280—290° (G., *C. r.* **147**, 70; **148**, 721; *C.* **1908** II, 1775; **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 420). — Farbloses Öl von unangenehmem, an Valeriansäure erinnerndem Geruch; bleibt bei —20° flüssig; Kp_{65}: 180—181°; Kp: 255—256° (teilweise Zersetzung); D^0: 0,9941; fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther; $[\alpha]_D$: +24° 38′ (1 g-Mol. in 1 l Alkohol) (G., *Bl.* [3] **11**, 908). Veresterungsgeschwindigkeit: G., *Bl.* [3] **13**, 772. — $NH_4C_{10}H_{17}O_2$. *B.* Aus der Säure in Äther mit NH_3 (G., *Bl.* [3] **13**, 769). Zerfließliche perlmutterglänzende Blättchen. — $NaC_{10}H_{17}O_2$. Zerfließliche Nadeln (G., *Bl.* [3] **13**, 770). — $KC_{10}H_{17}O_2$. Zerfließliche Nadeln (G., *Bl.* [3] **13**, 769). — $Cu(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Grüne Nadeln (aus Äther); unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther (G., *Bl.* [3] **13**, 771). — $AgC_{10}H_{17}O_2$. Weißes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (G., *Bl.* [3] **13**, 771). — $Mg(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Weißes Pulver, in heißem Wasser löslicher als in kaltem (G., *Bl.* [3] **13**, 771). — $Ca(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Nädelchen (aus 80%igem Alkohol); in kaltem Wasser löslicher als in heißem, sehr wenig löslich in absol. Alkohol (G., *Bl.* [3] **13**, 770). — $Sr(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Kleine Prismen (aus 80%igem Alkohol) (G., *Bl.* [3] **13**, 770). — $Ba(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Nadeln (aus 80%igem Alkohol); in kaltem Wasser löslicher als in heißem (G., *Bl.* [3] **13**, 770). — $Zn(C_{10}H_{17}O_2)_2$. Kleine Prismen (aus Äther), unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Äther (G., *Bl.* [3] **13**, 771).

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Isocampholsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (GUERBET, *Bl.* [3] **13**, 772). — Farbloses, nach Bananen riechendes Öl. Wird bei —20° nicht fest. Kp: 216—218°. D^0: 0,9593.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isocampholsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (G., *Bl.* [3] **13**, 773). — Sehr unangenehm riechendes Öl. — Kp: 228—229°. D^0: 0,9477. $[\alpha]_D$: +21° 31′.

Isopropylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isocampholsäure mit Isopropylalkohol und Chlorwasserstoff (G., *Bl.* [3] **13**, 773). — Öl; wird bei —20° nicht fest. — Kp: 245—246°.

Isobutylester $C_{14}H_{26}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isocampholsäure mit Isobutylalkohol und Chlorwasserstoff (G., *Bl.* [3] **13**, 773). — Öl; wird bei —20° nicht fest. Kp_{40}: 150—151°.

Amylester $C_{15}H_{28}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isocampholsäure mit Amylalkohol und Chlorwasserstoff (G., *Bl.* [3] **13**, 774). — Schwach riechendes Öl; wird bei —20° nicht fest. Kp_{25}: 167—168°.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = C_9H_{17}\cdot COCl$. *B.* Aus Isocampholsäure mit PCl_5 (G., *Bl.* [3] **13**, 774). — Schwach riechendes Öl. Kp_{100}: 135—137°. — Reagiert mit Alkohol heftig unter Bildung des Äthylesters.

Amid $C_{10}H_{19}ON = C_9H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von isocampholsaurem Ammonium auf 210° in geschlossenem Rohr (GUERBET, *Bl.* [3] **13**, 775). Aus dem Chlorid mit wäßr. Ammoniak (G.). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 116°. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

11. ***Isofencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von linksdrehendem Isofenchon (Bd. VII, S. 100) mit festem Kaliumhydroxyd auf 220—240° in geschlossenem Gefäß (WALLACH, HOMBERGER, *A.* **369**, 97). — F: 33—34°.

Amid $C_{10}H_{19}ON = C_9H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt die Säure mit PCl_3 in ihr Chlorid über und behandelt dieses in Äther mit NH_3 (W., H., *A.* **369**, 97). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 65—66°.

12. ***Dekanaphthensäure vom Siedepunkt ca. 265°*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2H$. *V.* Im Erdöl von Baku (MARKOWNIKOW, Ж. **19** II, 156). — Kp: ca. 265°. — Die Salze, außer Magnesium- und Alkalisalzen sind schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 225—228° (MARKOWNIKOW, KOSSOWITSCH, Ж. **19** II, 156).

Amid $C_{10}H_{19}ON = C_9H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf den Methylester (s. o.) bei 150° oder auf das aus dem Natriumsalz mit PCl_5 dargestellte Chlorid (MARKOWNIKOW, Ж. **19** II, 156). — Dünne kurze flache Prismen (aus Wasser). F: 101—105°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzin. — Wird durch konz. Salzsäure leicht zerlegt.

13. ***Dekanaphthensäure vom Siedepunkt 256—257°*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2H$. *V.* Im Erdöl von Baku (MARKOWNIKOW, Ж. **27** II, 4). — Kp: 256—257°.

Amid $C_{10}H_{19}ON = C_9H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. F: 116—118° (M., Ж. **27** II, 4).

14. ***Dekanaphthensäure vom Siedepunkt 257—261°*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2H$. *V.* Im Erdöl von Baku (MARKOWNIKOW, Ж. **27** II, 4). — Kp: 257—261°.

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 214—215° (korr.) (M., Ж. **27** II, 4).

Amid $C_{10}H_{19}ON = C_9H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. F: 121—123° (M., Ж. **27** II, 4).

8. Carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexan-[α-isobuttersäure]-(3), α-[3-Methyl-cyclohexyl]-isobuttersäure, m-Menthan-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_{20}O_2 = H_2C<^{CH_2\text{——}CH_2}_{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

3-Brom-1-methyl-cyclohexan-[α-isobuttersäure]-(3), α-[1-Brom-3-methyl-cyclohexyl-(1)]-isobuttersäure, 3-Brom-m-menthan-carbonsäure-(8) $C_{11}H_{19}O_2Br = H_2C<^{CH_2\text{——}CH_2}_{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CBr\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-[α-isobuttersäure]-(3) (S. 76) und HBr in Eisessig (WALLACH, CHURCHILL, *A.* **360**, 75). — Krystalle (aus Ligroin). F: 115—117°.

2. ***1-Methyl-cyclohexan-[α-isobuttersäure]-(4), α-[4-Methyl-cyclohexyl]-isobuttersäure, p-Menthan-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

4-Brom-1-methyl-cyclohexan-[α-isobuttersäure]-(4), α-[1-Brom-4-methyl-cyclohexyl-(1)]-isobuttersäure, 4-Brom-p-menthan-carbonsäure-(8) $C_{11}H_{19}O_2Br = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CBr\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(3)-[α-isobuttersäure]-(4) (S. 76) und HBr in Eisessig (W., CH., *A.* **360**, 71). — Schmilzt unscharf bei 112—117°, schnell erhitzt bei 120—122°.

3. ***5-Methyl-2-methoäthyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), p-Menthan-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<^{CH_2\text{———}CH_2}_{CH_2\cdot CH(CO_2H)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus einem schwach linksdrehendem sek. Menthylbromid (Bd. V, S. 51) mit Magnesium und Kohlensäure in Äther (ZELINSKY, *B.* **35**, 4417). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 65. Linksdrehend. — Das Calciumsalz fällt beim Kochen der wäßr. Lösung aus; das Bariumsalz ist leicht löslich, das Zinksalz schwer löslich in Wasser; das Bleisalz ist amorph, leicht löslich in Äther.

4. ***Hendekanaphthensäure*** (von MARKOWNIKOW, OGLOBLIN Undekanaphthensäure genannt) $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot CO_2H$. *V.* In schweren Sorten des rumänischen Erdöls

(Hell, Medinger, *B.* **7**, 1216; **10**, 451). Im Erdöl von Baku (Markownikow, Ogloblin, Ж. **15**, 345; **19** II, 156). Im galizischen (Kraemer, Böttcher, *B.* **20**, 596) Erdöl (Zaloziecki, *B.* **24**, 1810). — *Darst.* Man destilliert das Erdöl, schüttelt das Destillat mit konz. Natronlauge und fällt den alkal. Auszug mit verdünnter Schwefelsäure; das rohe Säuregemisch behandelt man mit Alkohol und Chlorwasserstoff, fraktioniert das entstandene Estergemisch und verseift die passende Fraktion (Kp_{739}: 236—240°) durch alkoh. Kalilauge (H., Me., *B.* **7**, 1216). — Bleibt bei —80° flüssig; Kp_{741}: 258—261° (unkorr.); D_0^0: 0,982; D_{23}^{23}: 0,969 (H., Me., *B.* **7**, 1218). Ist eine schwache Säure (H., Me., *B.* **7**, 1218). — Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,3) werden Essigsäure und eine Säure $C_9H_{18}O_2$ oder $C_9H_{16}O_2$ gebildet (H., Me., *B.* **10**, 454). Brom wirkt erst beim Erwärmen und dann substituierend ein (H., Me., *B.* **7**, 1220). Schmelzendes Kali ist ohne Wirkung, ebenso salpetrige Säure (H., Me., *B.* **7**, 1220). — Ammoniumsalz. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Hinterlassung der freien Säure (H., Me., *B.* **7**, 1219). — Natrium- und Kaliumsalz haben die Konsistenz der Schmierseife (H., Me., *B.* **7**, 1219). — $AgC_{11}H_{19}O_2$. Käsiger Niederschlag (H., Me., *B.* **7**, 1219). — Bariumsalz. Honigartige Masse (H., Me., *B.* **7**, 1219). — Bleisalz. Klebrige Masse. In Äther leicht löslich (H., Me., *B.* **7**, 1219).

Methylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 225—230° (Markownikow, Kossowitsch, Ж. **19** II, 156).

Äthylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{739}: 236—240°; D_0^0: 0,939; D_{37}^{37}: 0,919 (Hell, Medinger, *B.* **7**, 1218).

Amid $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}\cdot CO\cdot NH_2$. F: 126—129°; mit Wasserdampf schwerer flüchtig (zu 45%), als die niederen Homologen; Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,01%, bei 85—90° 0,13% (Markownikow, Kossowitsch, Ж. **19** II, 157).

9. Carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexan-essigsäure-(3), 5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexylessigsäure, Menthylessigsäure*** $C_{12}H_{22}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Brom-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan-essigsäure-(3)-äthylester durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung und nachfolgende Verseifung (Wallach, Schellack, *A.* **353**, 317). — Kp_{11}: 166—170°.

Amid $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_9\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt die Säure in das Chlorid über und behandelt dieses in äther. Lösung mit Ammoniak (Wallach, Schellack, *A.* **353**, 317). — F: 148—150°.

3-Brom-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan-essigsäure-(3), [1-Brom-5-methyl-2-isopropyl-cyclohexyl-(1)]-essigsäure, [3-Brom-menthyl-(3)]-essigsäure $C_{12}H_{21}O_2Br$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH_2\cdot CBr(CH_2\cdot CO_2H)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Mentholessigsäure (Syst. No. 1053) oder aus der daraus erhältlichen Carbonsäure $C_{12}H_{20}O_2$ (S. 78) und HBr in Eisessig (Wallach, Schellack, *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 314). — Schmilzt rasch erhitzt bei 135° bis 137°, langsam erhitzt bei 126—130°.

2. ***1.2.2-Trimethyl-3-methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{22}O_2$ = $\substack{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-[a-isobuttersäure]-(5), a-[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-isobuttersäure*** $C_{12}H_{22}O_2$ = $\substack{CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$, ***Dimethylcampholsäure.*** *B.* Das Amid entsteht durch 7—8-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. $\alpha.\alpha'$-Dimethyl-campher (Bd. VII, S. 142) mit $1^1/_4$ Mol.-Gew. Natriumamid in Benzol am Rückflußkühler und langsames Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser; man löst es zur Überführung in die Säure in konz. Schwefelsäure, gibt in der Kälte $NaNO_2$ zu, erwärmt dann auf 50—60° und fällt schließlich mit Wasser (Haller, Bauer, *C. r.* **148**, 1647). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73—74°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: +47,4° (in Alkohol).

Amid $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_3[(CH_3)_2CH]C_5H_5\cdot CO\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_3C_5H_6\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Weiße Krystallmasse. F: 72—73°. Kp_{14}: 179—180°; sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D$: +70,8° (in Alkohol); beständig gegen KOH (H., B., *C. r.* **148**, 1646, 1647).

10. Tridekanaphthensäure $C_{13}H_{24}O_2 = C_{12}H_{23}\cdot CO_2H$.

V. In deutschen Erdölen (Kraemer, Böttcher, *B.* **20**, 599).

11. Pentadekanaphthensäure $C_{15}H_{28}O_2 = C_{14}H_{27}\cdot CO_2H$. *V.* In deutschen Erdölen, neben niederen und höheren Homologen (KRAEMER, BÖTTCHER, *B.* **20**, 598). — Flüssig. Kp: 300—310°; Kp_{140}: 240—250°. D^{15}: 0,951. — Der Methylester ist flüssig und siedet bei 280—290°.

12. Dihydrochaulmoograsäure $C_{18}H_{34}O_2 = C_5H_9\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 562. — *B.* Aus Chaulmoograsäure (S. 80) durch Reduktion mit HI und P oder aus Brom-dihydrochaulmoograsäure durch Reduktion mit Zink und Alkohol (POWER, GORNALL, *Soc.* **85**, 857). — Blättchen (aus Essigester). F: 71—72°; Kp_{20}: 248°; inaktiv (P., G.).

Methylester $C_{19}H_{36}O_2 = C_5H_9\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dihydrochaulmoograsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (P., G., *Soc.* **85**, 858). — Krystallinisch. F: 26—27°. Kp_{20}: 222—223°.

Äthylester $C_{20}H_{38}O_2 = C_5H_9\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromdihydrochaulmoograsäure-äthylester mit Zinkstaub und Eisessig (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 575). — Nadeln. F: 17°. Kp_{22}: 230°.

Brom-dihydrochaulmoograsäure $C_{18}H_{33}O_2Br = C_5H_8Br\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 562. — *B.* Aus Chaulmoograsäure und HBr in Eisessig (POWER, GORNALL, *Soc.* **85**, 856). — F: 36—38°; inaktiv (P., G.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Alkohol Dihydrochaulmoograsäure (P., G.).

Äthylester $C_{20}H_{37}O_2Br = C_5H_8Br\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chaulmoograsäure-äthylester in Petroläther beim Sättigen mit HBr (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 574). — Gelbes schweres Öl. D_{20}^{20}: 1,0778. $[\alpha]_D$: + 3,88° (2,8094 g in 25 ccm Chloroform). — Zersetzt sich an feuchter Luft. Liefert mit Zinkstaub Dihydrochaulmoograsäure-äthylester. Durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge entsteht ein Säuregemisch, das bei der Oxydation γ-Keto-β-methyl-pentadecan-ω.ω'-dicarbonsäure (Bd. III, S. 823) gibt.

Dibrom-dihydrochaulmoograsäure-äthylester $C_{20}H_{36}O_2Br_2 = C_5H_7Br_2\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chaulmoograsäure-äthylester und Brom in Chloroform (POWER, GORNALL, *Soc.* **85**, 855). — Öl.

13. Carbonsäure $C_{30}H_{58}O_2 = C_{29}H_{57}\cdot CO_2H$. *V.* In der Rinde von Olea europaea (POWER, TUTIN, *Soc.* **93**, 912). — *Darst.* Man zieht den in Wasser unlöslichen Teil des alkoh. Extraktes der Rinde von Olea europaea mit Petroläther und dann mit Äther aus, schüttelt die filtrierte äther. Lösung mit Ammoniumcarbonat und zersetzt das flockige NH_4-Salz mit verd. Schwefelsäure. — Blättchen (aus Essigester). F: 84°. — Ist gegen Brom gesättigt.

Äthylester $C_{32}H_{62}O_2 = C_{29}H_{57}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (P., T., *Soc.* **93**, 912). — Tafeln (aus Essigester). F: 75°.

14. Carbonsäure $C_{35}H_{68}O_2 = C_{34}H_{67}\cdot CO_2H$. *V.* In der Rinde von Olea europaea (POWER, TUTIN, *Soc.* **93**, 906). — *Darst.* Man zieht den in Wasser unlöslichen Anteil des alkoh. Extraktes der Rinde von Olea europaea mit Petroläther aus, löst den Auszug in Äther, schüttelt die äther. Lösung mit wäßr. Na_2CO_3 und zersetzt das abgeschiedene Na-Salz mit verd. Schwefelsäure (P., T.). — Blättchen (aus Essigester). F: 69—70°. Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, siedendem Alkohol. — Ist gegen Brom gesättigt. Ammonium-, Kalium- und Natriumsalz sind unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{37}H_{72}O_2 = C_{34}H_{67}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (P., T., *Soc.* **93**, 906). — Blättchen. F: 63°.

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Cyclobuten-(1)-carbonsäure-(1) $C_5H_6O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CH_2}>C\cdot CO_2H$.

2-Brom-cyclobuten-(1)-carbonsäure-(1) $C_5H_5O_2Br = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr}{CH_2}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) durch Erhitzen mit Barytwasser, Kalilauge, frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser oder mit Kaliumjodidlösung (PERKIN, *Soc.* **65**, 970). — Nadeln (aus Wasser). F: 122°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Petroläther. — $Ba(C_5H_4O_2Br)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_2 = \begin{matrix} H_2C-CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1-Methylal-cyclopenten-(1) in wäßr. Lösung mit Silberoxyd (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* **31**, 2108). Beim Behandeln von 1-Brom-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester mit Kalilauge (D: 1,2) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 101). Durch Erhitzen von Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) mit schwach rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150° (WISLICENUS, GÄRTNER, *A.* **275**, 337). Aus Cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1) beim Erwärmen in wäßr. Lösung, beim Kochen mit 45%iger Schwefelsäure, Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 110°, sowie beim Destillieren (DIECKMANN, *A.* **317**, 66). — Ungleichseitig sechseckige Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 120° (W., G.; B., v. L.). Sublimiert sehr leicht schon von 100° an (H., P.). Mit Wasserdampf flüchtig (B., v. L.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther (H., P.). — Liefert beim Schmelzen mit KOH Adipinsäure (D.). — Kupfersalz. Blaue prismatische Tafeln. Geht beim Erhitzen in ein weißliches amorphes Pulver über (B., v. L.). — Silbersalz. Sechsseitige Blättchen (aus heißem Wasser) (B., v. L.).

2-Brom-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_7O_2Br = \begin{matrix} H_2C\cdot CBr \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g 1.2-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) in die kochende Lösung von 10 g KOH in Alkohol (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 981). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt gegen 130° nach vorhergehendem Sintern. Wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, heißem Wasser und heißem Petroläther.

3. Carbonsäuren $C_7H_{10}O_2$.

1. ***Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von α-Bromhexahydrobenzoesäure (S. 9) mit $2^1/_4$ Mol.-Gew. Kali in alkoh. Lösung (ASCHAN, *A.* **271**, 267). Aus Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure durch Kochen mit starker Alkalilauge (A., *A.* **271**, 243) oder durch 6-stdg. Kochen mit alkoh. Kali (BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 3455). Durch Reduktion von $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoesäure mit Natriumamalgam (EINHORN, *B.* **26**, 457). — Krystallmasse. F: 29°; Kp: 240—243° (korr.); D_{20}^{20}: 1,1089; 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,7 Tle. (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $2,21\times10^{-5}$ (COLLAN, *A.* **271**, 271). — $AgC_7H_9O_2$. Prismen (aus heißem Wasser) (A.). — $Ca(C_7H_9O_2)_2 + H_2O$. Platte Prismen. Schwerer löslich als das Calciumsalz der Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure (A.).

Methylester $C_8H_{12}O_2 = C_6H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure und absol. Methylalkohol mit konz. Schwefelsäure (ASCHAN, *A.* **271**, 273). — Flüssig. Kp: 193,5—194,5° (korr.). D_4^0: 1,05607; D_{20}^{20}: 1,04364.

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = C_6H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. auch S. 42, No. 4). *B.* Aus Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure durch Kochen mit Alkohol und H_2SO_4 (BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 3455). Aus 15 g α-Bromhexahydrobenzoesäureäthylester und 25 g Diäthylanilin bei 180° (PERKIN, MATSUBARA, *Soc.* **87**, 665). Man behandelt die Disulfitverbindung des Cyclohexanons mit KCN verseift das entstehende Oxynitril und spaltet aus dem Ester der erhaltenen Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) durch P_2O_5 Wasser ab (DARZENS, *C. r.* **144**, 330). — Öl. Kp: 206—208° (BR., BU.); Kp_{100}: 143° (P., M.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von bei 280° gewonnenem reduziertem Nickel bei 130—180° Hexahydrobenzoesäureäthylester (D.). Liefert durch Erhitzen mit Diazoessigester cis-Norcaran-dicarbonsäure-(1.7)-diäthylester (Syst. No. 967) (BR., BU.). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther 1-[Methoäthylol-(1^1)]-cyclohexen-(1) (Bd. VI, S. 50); ist Methylmagnesiumjodid im Überschuß, so entsteht 1-Methoäthenyl-cyclohexen-(1) (Bd. V, S. 121) (P., M.).

l-Menthylester $C_{17}H_{28}O_2 = C_6H_9\cdot CO_2\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2 \qquad\qquad CH(CH_3) \\ CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$. Kp_{12}: 178°; $[\alpha]_D^0$: —74,64° (in Alkohol; p = 9,098) (RUPE, SILBERBERG, *A.* **327**, 195).

Amid $C_7H_{11}ON = C_6H_9\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure durch Behandlung mit PCl_5 und Eintropfen des Reaktionsproduktes in sehr konz. Ammoniak (ASCHAN, *A.* **271**, 274). — Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser); Oktaeder (aus Äther). F: 127—128° (A.), 127° (EINHORN, *B.* **26**, 457). In Äther schwer löslich (E.).

2. ***Cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1), Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure*** („Benzoleinsäure") $C_7H_{10}O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH=CH \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion einer möglichst konz. Lösung von Benzoesäure in Soda mit Natriumamalgam im kochenden Wasserbade

unter Einleiten von CO_2 (ASCHAN, *B.* **24**, 1865; *A.* **271**, 234; vgl. HERRMANN, *A.* **132**, 75). Aus 2.3-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure-(1) durch Behandlung mit Natriumamalgam (A., *A.* **271**, 237). — Flüssig. Riecht widerlich nach Baldrian (H.; A., *B.* **24**, 1866). Siedet im Kohlensäurestrome bei 234—235° (korr.) (A., *A.* **271**, 236). 100 ccm Wasser lösen bei 20° 1,34 g (COLLAN, *A.* **271**, 237). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $3{,}05 \times 10^{-5}$ (C.). — Wird durch Kochen mit konz. Alkalilauge in Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure umgewandelt (A., *A.* **271**, 243), desgl. durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 3455). Oxydiert sich an der Luft schnell zu Benzoesäure (A., *A.* **271**, 244). Gibt auch mit Permanganat Benzoesäure (A., *A.* **271**, 245). Brom erzeugt in Chloroformlösung 2.3-Dibrom-cyclohexancarbonsäure-(1) (A., *A.* **271**, 246). — $AgC_7H_9O_2$. Käsiger Niederschlag. In heißem Wasser etwas löslich; sehr lichtempfindlich (A., *A.* **271**, 238). — $Ca(C_7H_9O_2)_2$ bei 110°). Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol (A., *A.* **271**, 238).

Methylester $C_8H_{12}O_2 = C_6H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure und Methylalkohol mittels H_2SO_4 oder HCl (ASCHAN, *A.* **271**, 239). — Flüssig. Der Geruch erinnert gleichzeitig an Benzoesäuremethylester und Fettsäureester. Kp: 188—189° (korr.). D_{20}^{20}: 1,0433. — Beim Kochen mit alkoh. Kali erfolgt teilweise Bildung von Benzoesäure.

l-Menthylester $C_{17}H_{28}O_2 = C_6H_9 \cdot CO_2 \cdot HC{<}{}^{CH_2\text{——}CH(CH_3)}_{CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2}{>}CH_2$. Kp_{12}: 176° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: −59,44° (in Alkohol; p = 9,103) (RUPE, SILBERBERG, *A.* **327**, 195).

Amid $C_7H_{11}ON = C_6H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure durch Behandlung mit PCl_5 und Eintropfen des Reaktionsproduktes in konz. Ammoniak unter starker Kühlung (ASCHAN, *A.* **271**, 241). — Blättchen oder Prismen (aus Äther). F: 144°. In Wasser und Äther leichter löslich als das Amid der Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure.

3. ***Cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Δ^3-Tetrahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_2 = HC{<}{}^{CH \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus „trans"-3-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 9) beim Erhitzen mit Diäthylanilin (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 490). Aus „trans"-4-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 10) durch Digerieren mit Sodalösung (P., *Soc.* **85**, 431). — F: ca. 13°; Kp_{748}: 237° (P.); Kp_{20}: 133° (P., T.). — Oxydiert sich an der Luft nur sehr langsam (P.). Verbindet sich mit HBr zu einem Gemisch von cis- und trans-3-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (P.), mit Brom zu 3.4-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (P.; P., T.).

4. ***Derivate von Cyclohexencarbonsäuren*** $C_7H_{10}O_2 = C_6H_9 \cdot CO_2H$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

Cyclohexen-(1 oder 2)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_9H_{14}O_2 = H_2C{<}{}^{CH_2-CH}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $H_2C{<}{}^{CH=CH}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder Gemisch beider (s. auch den Äthylester der Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) auf S. 41). *B.* Aus rohem Hexahydroanthranilsäureester beim Destillieren an der Luft (EINHORN, MEYENBERG, *B.* **27**, 2471). — Flüssig. Kp: ca. 190°. Luftempfindlich.

Dibromcyclohexencarbonsäure, $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzoesäure-dibromid $C_7H_8O_2Br_2 = C_6H_7Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzoesäure in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform, bis zur bleibenden Rötung (EINHORN, *B.* **26**, 456). — Tafeln (aus Alkohol). F: 166°.

5. ***[Cyclopenten-(2)-yl]-essigsäure*** $C_7H_{10}O_2 = {}^{HC=CH}_{H_2C \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [Cyclopenten-(2)-yl]-malonsäure durch Destillation im Vakuum (EIJKMAN, *C.* **1909 II**, 2146). — F: −19°. $Kp_{2,5}$: 93—94°. $D^{22,8}$: 1,0467. $n_\alpha^{22,8}$: 1,46442. — Wird durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 170—175° in Cyclopentylessigsäure verwandelt. Gibt bei Behandlung mit Brom in essigsaurer Lösung ein bei 76° schmelzendes Bromlacton.

6. ***[Cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure*** $C_7H_{10}O_2 = {}^{H_2C-CH}_{H_2C \cdot CH_2}{>}C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder ***Cyclopentylidenessigsäure*** $C_7H_{10}O_2 = {}^{H_2C \cdot CH_2}_{H_2C \cdot CH_2}{>}C{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester durch Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 130°; man verseift den Ester mit methylalkoholischem Kali (WALLACH, SPERANSKI, *A.* **323**, 159; *C.*

1902 I, 1293; SP., Ж. **34**, 20; *C.* **1902** I, 1222). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 51—52° (W., *A.* **347**, 325). Kp_{13}: 128—130° (W.); Kp_{11}: 122° (W., SP.; SP.). Leicht löslich in allen Solvenzien außer Wasser (SP.). — Liefert bei der trocknen Destillation Methylencyclopentan (Bd. V, S. 64) (W.). — $AgC_7H_9O_2$. Weißes Pulver (SP.).

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = C_5H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_5H_8:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe bei der Säure. — Flüssig. Kp_{11}: 82—84° (W., SP., *A.* **323**, 159; *C.* **1902** I, 1293; SP., Ж. **34**, 19; *C.* **1902** I, 1222).

Amid $C_7H_{11}ON = C_5H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_5H_8:CH \cdot CO \cdot NH_2$. Täfelchen. F: 144° (W., SP., *A.* **323**, 160; *C.* **1902** I, 1293; SP., Ж. **34**, 21; *C.* **1902** I, 1222).

7. ***2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_2 = \frac{HC:C(CH_3)}{H_2C—CH_2}\!>\!CH \cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_2 = \frac{HC:C(CH_3)}{H_2C—CH_2}\!>\!CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben dem 2-Methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester, wenn man 2-Methyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1) mit einer bei 0° gesättigten wäßr. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die erhaltene Brom-methylcyclopentan-carbonsäure mit alkoh. Schwefelsäure verestert und den rohen Ester mit Diäthylanilin kocht; man verseift den erhaltenen Äthylester mit methylalkoholischem Kali (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 585). — Nadeln (aus Petroläther). F: 130—131°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, heißem Petroläther, schwer in kaltem Wasser, kalter Ameisensäure. — Wird durch Permanganat oder warme konz. Schwefelsäure oxydiert. Ozon oxydiert in Sodalösung zu γ-Acetyl-buttersäure (Bd. III, S. 685). Brom in Chloroform erzeugt 2.3-Dibrom-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe bei der Säure. Entsteht aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (H., P., *Soc.* **93**, 587). — Öl. Kp_{100}: 133°.

b) ***Linksdrehende 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)***[1] $C_7H_{10}O_2 = \frac{HC:C(CH_3)}{H_2C—CH_2}\!>\!CH \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben flüchtigen flüssigen Säuren beim Schmelzen der d-Carvenolsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 1054) mit Kali (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* **305**, 255). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130—131°. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. $[\alpha]_D$: —2,04°. — Addiert Brom in Eisessiglösung unter Bildung von 2.3-Dibrom-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1).

8. ***2-Methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_2 = \frac{HC \cdot CH(CH_3)}{HC——CH_2}\!>\!CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben dem 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester, wenn man 2-Methyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1) mit einer bei 0° gesättigten wäßr. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die erhaltene Brom-methyl-cyclopentancarbonsäure mit alkoh. Schwefelsäure verestert und diesen Ester mit Diäthylanilin kocht; man verseift den erhaltenen Äthylester mit 10%igem methylalkoholischem Kali (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 590). — Zähes Öl. Kp_{100}: 164—165°. — Gibt bei Behandlung mit Ozon und dann mit CrO_3 die bei 177° schmelzende α-Methyl-tricarballylsäure (Bd. II, S. 821). Entfärbt Permanganat. Addiert Brom unter Bildung von 3.4-Dibrom-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. Entsteht aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (H., P., *Soc.* **93**, 590). — Öl. Kp_{100}: 120—122°.

9. ***3-Methyl-cyclopenten-(1?)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_2 = \frac{CH_3 \cdot CH \cdot CH}{H_2C—CH_2}\!>\!C \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus 3-Methyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1) durch Destillation unter Atmosphärendruck (DIECKMANN, *A.* **317**, 77). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 42°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Reduziert augenblicklich $KMnO_4$. — Kupfersalz. Lichtblauer Niederschlag. — $Ca(C_7H_9O_2)_2 + 4 H_2O$. Krystallkrusten (aus Wasser).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WALLACH (*A.* **392**, 53) sowie einer Privatmitteilung von WALLACH.

4. Carbonsäuren $C_8H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Suberencarbonsäure*** $C_8H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2-CH \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Chlor-cycloheptan-carbonsäure-(1) beim Kochen mit Natronlauge oder Behandlung mit alkoh. Kali (DALE, SCHORLEMMER, SPIEGEL, *Soc.* **39**, 541; *A.* **211**, 119; BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 401). Aus 1-Brom-cycloheptan-carbonsäure-(1) beim Kochen mit Chinolin (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 151) oder Barytwasser (W., *B.* **31**, 2506). Aus 2-Brom-cycloheptan-carbonsäure-(1) durch Erhitzen mit Chinolin, neben Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1) (W., *B.* **34**, 134; *A.* **317**, 240). Aus Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1) beim Einkochen mit konz. Kalilauge (E., W., *A.* **280**, 136) oder beim Kochen mit alkoh. Kali (BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 688). Durch Einw. von Zinkstaub und Eisessig auf die aus Dibromcycloheptencarbonsäure (S. 45) entstehende Bromcycloheptencarbonsäure (S. 45) (BR., BU.). — Blättchen; Tafeln (aus 15%igem Alkohol). F: 53—54° (D., SCH., SP.), 51—53° (BU., J., *B.* **31**, 401), 49—51° (W., *B.* **31**, 2506). Kp: 254—260° (E., W.). Mit Wasserdampf flüchtig (D., SCH., SP.). Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (D., SCH., SP.), sehr leicht in Ligroin, schwer in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (E., W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,30\times10^{-6}$ (ROTHMUND, *B.* **32**, 1640), $9,28\times10^{-6}$ (ROTH, *B.* **33**, 2034). — Wird von Natriumamalgam in Cycloheptancarbonsäure (Suberonsäure) übergeführt (D., SCH., SP.), desgl. durch Behandlung mit Natrium in Alkohol oder Amylalkohol (E., W.; BU., J., *B.* **31**, 2008). Gibt mit Brom 1.2-Dibrom-cycloheptan-carbonsäure-(1) (BU., J., *B.* **31**, 2008). — Kupfersalz. Dunkelblaue Krystallblättchen (E., W.). — $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend. Schwer löslich in Alkohol (E., W.). — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser (W., *B.* **31**, 2506).

Methylester $C_9H_{14}O_2 = C_7H_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol + konz. Schwefelsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 140). — Flüssig. Kp: 210—220°.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_7H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + Schwefelsäure (BUCHNER, SCHEDA, *B.* **37**, 934). — Öl von fruchtätherartigem Geruch. Kp_{14}: 108°. — Entfärbt in wäßr. Sodalösung suspendiert $KMnO_4$ sofort. Mit Diazomethan entsteht das Pyrazolinderivat $H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH{-}{-}NH{-}{-}N \end{matrix}$ oder $H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH{-}{-}CH{=}N \end{matrix}$ (Syst. No. 3643). Einw. von Diazoessigester: B., SCH.

Amid $C_8H_{13}ON = C_7H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure durch Behandlung mit PCl_5 und Eintragen des entstandenen Chlorids in konz. wäßr. Ammoniak (BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 2007). — Blättchen (aus Wasser). F: 126° (BU., *B.* **32**, 706; BRAREN, BU., *B.* **33**, 689; vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2506; **32**, 1638). Ziemlich leicht löslich in Äther (BU., J.).

2. ***Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1), Δ^2-Suberencarbonsäure*** $C_8H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH{=}CH \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BUCHNER, JACOBI, *B.* **31**, 2005; BU., *B.* **31**, 2243; WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2503; BRAREN, BU., *B.* **33**, 687. — *B.* Aus 2-Brom-cycloheptan-carbonsäure-(1) durch Erwärmen mit Chinolin, neben Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (W., *B.* **34**, 134; *A.* **317**, 240). Durch Reduktion der bei 55—56° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (β-Isophenylessigsäure) mit Natriumamalgam (BR., BU., *B.* **33**, 687). Aus der bei 32° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (δ-Isophenylessigsäure) durch Reduktion mit Natriumamalgam (EINHORN, W., *A.*, **280**, 126; W., *A.* **317**, 236). — Nadeln oder Blättchen. Riecht in flüssigem Zustand stechend, an höhere Fettsäuren erinnernd (E., W.). F: 18—20° (BR., BU.). Kp_{735}: 250—253° (BR., BU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,715\times10^{-5}$ (ROTH, *B.* **33**, 2035). — Wandelt sich beim Kochen mit wäßr. Alkalilauge (E. W.) oder mit alkoh. Kali (BR., BU.) in Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) um. Wird von Natrium in siedendem Isoamylalkohol zu Cycloheptancarbonsäure reduziert (E., W.). Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht das Lacton der Cycloheptanol-(3)-carbonsäure-(1) (W., *A.* **317**, 242). — $Cu(C_8H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Tiefblaue Täfelchen. Unlöslich in Wasser (E., W.). — $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich (E., W.).

Methylester $C_9H_{14}O_2 = C_7H_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol + konz. Schwefelsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 133). — Flüssig, erstarrt nicht im Kältegemisch. Der Geruch erinnert an den des Benzoesäureesters und den höherer Fettsäureester. Kp: 210—220°.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_7H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 100 g Säure mit 200 g wasserfreiem Alkohol und 20 g konz. Schwefelsäure 5 Stdn. unter Rückfluß (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 236). — Fruchtätherartig riechendes Öl. Kp_{17}: 100° (Quecksilber im Dampf bis 40°).

D_4^{15}: 0,9929. — Ist schwer verseifbar; beim Behandeln mit alkal. Agenzien (methylalkoholisches Kali) entsteht in beträchtlicher Menge Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1).

Chlorid $C_8H_{11}OCl = C_7H_{11}\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_3 beim Erwärmen (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 237). — Farbloses, stechend riechendes Öl. Kp_{13}: 88—90° (korr.).

Amid $C_8H_{13}ON = C_7H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem reinen Chlorid (s. o.) durch Eintropfen in bei 0° gesättigtes wäßr. Ammoniak unter sorgfältiger Kühlung (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 237; vgl. EINHORN, W., *A.* **280**, 131). — Täfelchen oder Blättchen (aus Wasser + wenig Alkohol). F: 159° (BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 688), 158—159° (W.), 158° (E., W.). Destilliert unzersetzt; sublimierbar; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und kaltem Wasser (E., W.). — Liefert mit alkoh. Kali Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (E., W.).

Hydrazid $C_8H_{14}ON_2 = C_7H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Hydrazinhydrat am Rückflußkühler oder besser im Einschlußrohre 8 Stdn. auf 120° (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 238). — Prismen (aus Essigester). F: 137—139° (unscharf). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol und heißem Wasser, sehr leicht in heißem Äthylacetat.

3. ***Cyclohepten-(x)-carbonsäure-(1), Δ^x-Suberencarbonsäure*** $C_8H_{12}O_2 = C_7H_{11}\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BUCHNER, *B.* **31**, 2243; WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2503. — *B.* Entstand nur einmal beim Behandeln der bei 32° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (δ-Isophenylessigsäure) mit Natriumamalgam (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 134). — Öl von intensivem Fettsäuregeruch. — Die Lösung in Soda entfärbt momentan Permanganat. Absorbiert Brom in Chloroformlösung.

Amid $C_8H_{13}ON = C_7H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen und Nadeln. F: 185° (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 135).

4. ***Derivate von Cycloheptencarbonsäuren*** $C_8H_{12}O_2 = C_7H_{11}\cdot CO_2H$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

Bromcycloheptencarbonsäure $C_8H_{11}O_2Br = C_7H_{10}Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Zinkstaub und alkoh. Salzsäure auf die bei 164° schmelzende Dibromcycloheptencarbonsäure (s. u.) unter Kühlung (BUCHNER, *B.* **31**, 2246) — Krystalle (aus 25 %igem Alkohol). F: 150—151°. — Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung sofort oxydiert. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und heißer Essigsäure entsteht Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) neben kleineren Mengen der Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1) (?) (BRAREN, BU., *B.* **33**, 685). Die Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol liefert Cycloheptancarbonsäure (BU.). Calcium- und Barium-Salz sind leicht löslich, Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalz schwer löslich (BU.).

Amid $C_8H_{12}ONBr = C_7H_{10}Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Bromcycloheptencarbonsäure (s. o.) durch Einw. von Phosphorpentachlorid und Umsetzung des Chlorids mit konzentriertem Ammoniak (BUCHNER, *B.* **31**, 2246). — Nadeln (aus Äther oder Wasser). F: 134° bis 135°.

Dibromcycloheptencarbonsäure $C_8H_{10}O_2Br_2 = C_7H_9Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei 71° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (α-Isophenylessigsäure) durch Auflösen in 8 Tln. bei 0° mit HBr gesättigtem Eisessig (BUCHNER, *B.* **30**, 636). In gleicher Weise aus der bei 55—56° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (β-Isophenylessigsäure) (B., *B.* **31**, 2244; B., LINGG, *B.* **31**, 2248). — Krystalle (aus Äther). F: 164° (B., *B.* **30**, 636). — Unbeständig gegen Permanganat, verharzt beim Kochen mit Wasser (B., *B.* **30**, 636). Gibt bei der Behandlung mit Natriumamalgam in siedender wäßr. Lösung unter Einleiten von CO_2 eine bromfreie ölige Säure (wahrscheinlich eine Cycloheptencarbonsäure), deren Amid bei 158—160° schmilzt (B., *B.* **31**, 2244). Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol liefert Cycloheptancarbonsäure neben einer Säure $C_8H_{12}O_3$ (F: 125—126°) (s. u.) (B., *B.* **31**, 2244). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure unter Kühlung wird Bromcycloheptencarbonsäure (F: 150—151°) (s. o.) erhalten (B., *B.* **31**, 2244).

Verbindung $C_8H_{12}O_3 = C_7H_{11}O\cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei der Reduktion von Dibromcycloheptencarbonsäure (s. o.) mit Natrium in siedendem Amylalkohol, neben Cycloheptancarbonsäure (BUCHNER, *B.* **31**, 2245). — Prismen (aus Äther). F: 125—126°. In Sodalösung gegen $KMnO_4$ beständig.

Tetrabromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzpunkt 194° $C_8H_8O_2Br_4 = C_7H_7Br_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei 71° oder der bei 55—56° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (α- oder β-Isophenylessigsäure) und Brom in Eisessiglösung (in ersterem Falle neben einem isomeren Tetrabromid vom Schmelzpunkt 176—178°) (s. u.) (BUCHNER, LINGG, *B.* **31**, 2248). — Prismen (aus Eisessig). F: 194° (Zers.). — Entfärbt $KMnO_4$ in Sodalösung sofort.

Tetrabromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzpunkt 176—178° $C_8H_8O_2Br_4 = C_7H_7Br_4\cdot CO_2H$. (Vielleicht identisch mit der folgenden Verbindung.) *B.* Aus der bei 71°

schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (α-Isophenylessigsäure) und Brom in Eisessiglösung, neben der Tetrabromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzpunkt 194° (s. o.) (BUCHNER, LINGG, *B.* **31**, 2249). — Krystalle (aus Eisessig). F: 176—178° (Zers.). Viel leichter löslich in Eisessig als die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 194°.

Tetrabromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzpunkt 174—175° $C_8H_8O_2Br_4 = C_7H_7Br_4 \cdot CO_2H$. (Vielleicht identisch mit der vorangehenden Verbindung.) *B.* Durch Vermischen der bei 32° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (δ-Isophenylessigsäure, „Methylendihydrobenzoesäure") mit 4 At.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Man läßt 15 Stdn. stehen und verdunstet dann unter vermindertem Druck (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 125). — Kryställchen (aus Eisessig + konz. Ameisensäure). Schmilzt bei 174—175° unter Bräunung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht in warmem Eisessig und in warmer Ameisensäure, ziemlich schwer in Chloroform, sehr schwer in Ligroin. — Entfärbt in Sodalösung Permanganat sofort.

5. ***[Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C{<}{CH_2-CH \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **353**, 287. — *B.* Man spaltet aus Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester durch Erhitzen mit $KHSO_4$ oder mit P_2O_5 in Benzol Wasser ab und verseift (WALLACH, *A.* **343**, 51; vgl. W., *A.* **360**, 31; **365**, 257). Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1959). — Riecht fettsäureartig (W., *A.* **343**, 51). F: 37—38° (W., *A.* **343**, 51). Kp_{17}: 145° (HAR., HAW., P.); Kp_{12}: 140° (W., *A.* **343**, 51). Verflüchtigt sich allmählich beim Stehen im offenen Gefäße; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (W., *A.* **343**, 52). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}49 \times 10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1385). — Gibt bei der trocknen Destillation Methylencyclohexan (Bd. V, S. 69) (W., ISAAC, *A.* **347**, 329; W., *A.* **359**, 291). Bei der Oxydation mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° wurden isoliert ω-Acetyl-n-valeriansäure und Methyl-[cyclopenten-(1)-yl]-keton (W., *A.* **343**, 53; **353**, 292; **359**, 308; vgl. HAR., HAW., P.; W., v. MARTIUS, *B.* **42**, 145; W., *A.* **365**, 275). Bei der Oxydation des Äthylesters (dargestellt aus dem Nitril mit alkoh. Schwefelsäure) mit Ozon entsteht ein Öl ($OHC \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$?), welches beim Digerieren mit verd. Schwefelsäure Methyl-[cyclopenten-(1)-yl]-keton liefert (HAR., HAW., P.). Bei der Einw. von Brom auf die Lösung der Säure in verd. wäßr. Sodalösung entsteht das Lacton der 1-Brom-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1) (Syst. No. 2460) (HAR., HAW., P.). Liefert bei der Addition von Halogenwasserstoff in Eisessiglösung 1-Halogen-cyclohexylessigsäure, z. B. mit HBr 1-Brom-cyclohexylessigsäure (W., *A.* **353**, 290; *C.* **1907** II, 53; HAR., HAW., P.). — $AgC_8H_{11}O_2$. Schwer löslich in Wasser (W., *A.* **343**, 52).

Amid $C_8H_{13}ON = C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure durch Einw. von PCl_3 und Behandlung des gewonnenen Chlorids in äther. Lösung mit NH_3-Gas (WALLACH, *A.* **353**, 292). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 152—153°.

Nitril $C_8H_{11}N = C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man destilliert [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure unter 90 mm Druck (HAR., HAW., P., *Soc.* **93**, 1959). — Flüssigkeit. Kp_{90}: 144°.

6. ***[Cyclohexen-(2)-yl]-essigsäure*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C{<}{CH=CH \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [Cyclohexen-(2)-yl]-malonsäure durch Destillation im Vakuum (EIJKMAN, *C.* **1909** II, 2146). — Krystalle (aus Petroläther). F: 11—12°. Kp_5: 120°; Kp_{14}: 135—136°. $D_4^{16,6}$: 1,0515. $n_\alpha^{16,6}$: 1,47948.

Amid $C_8H_{13}ON = C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 147—148° (EIJKMAN, *C.* **1909** II, 2146).

7. ***Cyclohexylidenessigsäure*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Digerieren von Cyclohexyl-brommalonsäure-diäthylester mit konz. Barytwasser (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1366). Durch Verseifung von Cyclohexyliden-cyanessigsäureäthylester, der in geringer Menge neben [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigester bei der Kondensation von Cyclohexanon mit Natriumcyanessigester entsteht (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1945, 1961). Neben kleinen Mengen der isomeren [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure sowie sehr geringen Mengen Methylencyclohexans bei 3-stdg. Kochen von 5 g Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1) mit 7 g Essigsäureanhydrid (WALLACH, *A.* **365**, 261; vgl. W., *A.* **353**, 288). — Krystalle (aus sehr verd. Methylalkohol). F: 91° (W., *A.* **353**, 288), 89—90° (HAR., HAW., P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}60 \times 10^{-5}$ (ZELINSKY, ISGARYSCHEW, Ж. **40**, 1385). — Liefert bei der trocknen Destillation im Wasserstoffstrom Methylencyclohexan (W., *A.* **365**, 262). Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung bei 0° zu Cyclohexanon oxydiert (W., *A.* **353**, 289). Liefert mit HBr in Eisessig 1-Brom-cyclohexylessigsäure (W., *A.* **353**, 289).

Amid $C_8H_{13}ON = C_6H_{10}{:}CH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 147—148° (WALLACH, *A.* **365**, 262).

8. ***2-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Tetrahydro-o-toluylsäure***[1] $C_8H_{12}O_2 = H_2C<{CH_2 \cdot C(CH_3) \atop CH_2 — CH_2}>C \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1068. — *B.* Aus 1-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 16) durch Kochen mit Wasser oder Alkalien, Erhitzen mit Ameisensäure auf 100° oder mit Chinolin auf 150° (SERNOW, *B.* **32**, 1171). — *Darst.* Aus 1-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester durch Erhitzen mit der doppelten Menge Diäthylanilin auf 180° und Verseifen des entstandenen Esters (s. u.) mit methylalkoholischem Kali (K., P.). — Nadeln (aus Wasser oder konz. Ameisensäure). F: 87° (S.). Leicht löslich in Petroläther, Aceton und Alkohol, schwerer in konz. Ameisensäure (S.). 1000 g Wasser von 15,5° lösen 0,73 g Säure (S.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat γ-Acetyl-buttersäure (K., P.). Addiert Bromwasserstoff (S.). Gibt mit Brom in CS_2 1.2-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S.). Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert (S.).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Kp_{100}: 148° (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1073). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid o-Menthen-(1)-ol-(8) (Bd. VI, S. 54) und o-Menthadien-(1.8 (9)) (Bd. V, S. 124).

9. ***2-Methyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(1), Δ^3 oder Δ^4-Tetrahydro-o-toluylsäure***[1] $C_8H_{12}O_2 = HC<{CH \cdot CH(CH_3) \atop CH_2 \quad CH_2}>CH \cdot CO_2H$ oder $HC<{CH_2 \cdot CH(CH_3) \atop CH — CH_2}>CH \cdot CO_2H$ oder Gemisch beider. *B.* Der Äthylester entsteht bei Behandlung von 2-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (HAGEMANNscher Ester) (Syst. No. 1285) mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 280—285°; man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kali (SKITA, ARDAN, KRAUSS, *B.* **41**, 2944). — Kp_9: 114—130°. — Entfärbt in Sodalösung augenblicklich Permanganat- oder Bromlösung, im letzteren Falle unter Bildung eines Dibromids.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Kp: 204—208° (SK., A., K., *B.* **41**, 2943).

10. ***3-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Tetrahydro-m-toluylsäure***[2] (von PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1085. Δ^6-Tetrahydro-m-toluylsäure genannt) $C_8H_{12}O_2 = H_2C<{CH(CH_3) \cdot CH \atop CH_2 — CH_2}>C \cdot CO_2H$. *B.* Aus einem Gemisch der beiden 1-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäuren-(1) durch Erwärmen mit Sodalösung, neben 3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) und 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3) (S. 48) (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1093). — *Darst.* Aus 1-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali (P., T., *Soc.* **87**, 1095). — Öl. Kp: 150°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation α-Methyl-adipinsäure. — $AgC_8H_{11}O_2$. — $Ca(C_8H_{11}O_2)_2$. Läßt sich aus Wasser umkrystallisieren und enthält Krystallwasser.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Erwärmen mit Alkohol und H_2SO_4 (P., T., *Soc.* **87**, 1097). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid m-Menthen-(2)-ol-(8) (Bd. VI, S. 54).

11. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3), Δ^2-Tetrahydro-m-toluylsäure***[2] $C_8H_{12}O_2 = H_2C<{CH_2 — CH_2 \atop C(CH_3):CH}>CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) durch 2-stdg. Erwärmen mit 3 Vol. Pyridin auf 100° (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 496). — Farbloses Öl. Kp_{20}: 140—142°. — Liefert bei der Oxydation Adipinsäure und ω-Acetyl-n-valeriansäure. — $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 5 H_2O$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Einw. von Alkohol und konz. Schwefelsäure (P., T., *Soc.* **91**, 497). — Kp_{60}: 128°. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid m-Menthen-(1)-ol-(8) (Bd. VI, S. 54).

12. ***3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Δ^3-Tetrahydro-m-toluylsäure***[2] $C_8H_{12}O_2 = HC<{C(CH_3) \cdot CH_2 \atop CH_2 — CH_2}>CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus fester oder aus flüssiger 4-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) beim Digerieren mit Pyridin (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1885). Man digeriert rohen 4-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, erhalten aus der rohen Säure mit alkoh. Schwefelsäure, mit Diäthylanilin und verseift den durch fraktionierte Destillation gewonnenen 3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester

---

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure s. bei dieser, Syst. No. 941.

[2]) Bezifferung der m-Toluylsäure s. bei dieser, Syst. No. 941.

durch methylalkoholisches Kali (F., P., *Soc.* **93**, 1886). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{100}: 184—186°. — $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Öl. Kp_{100}: 146° (F., P., *Soc.* **93**, 1886). Gibt mit Methylmagnesiumjodid m-Menthen-(6)-ol-(8) (Bd. VI, S. 55) (F., P.).

13. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3), Δ^6-Tetrahydro-m-toluylsäure***[1]) (von PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1085, Δ^1-Tetrahydro-m-toluylsäure genannt) $C_8H_{12}O_2 = H_2C{<}{CH_2 \text{———} CH \atop CH(CH_3) \cdot CH_2}{>}C \cdot CO_2H$. *B.* Aus einem Gemisch der beiden 1-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäuren-(1) beim Erwärmen mit Sodalösung, neben 3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) und 3-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1). Man destilliert das Gemisch der Säuren mit Dampf. Das Destillat enthält 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3) und 3-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1). Erstere krystallisiert aus (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1093). — Platten (aus Petroläther). F: 58—60°. Sehr leicht löslich. — Gibt bei der Oxydation β-Methyl-adipinsäure.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Behandlung mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (P., T., *Soc.* **87**, 1094). — Kp_{11}: 105°. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid m-Menthen-(3)-ol-(8) (Bd. VI, S. 55) und m-Menthadien-(3.8(9)) (Bd. V, S. 126).

14. ***4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure***[2]) $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), d-Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure***[2]) $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus 2 Mol.-Gew. der inaktiven Säure und 1 Mol-Gew. Strychnin das Strychninsalz dar und zerlegt dieses durch Soda (KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 845). — Krystalle (aus verd. Eisessig). F: 133°. $[\alpha]_D$: + 101,1° (in Essigester).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure in der Kälte (K., P., *Soc.* **89**, 846). — Kp_{100}: 154°. $[\alpha]_D$: + 86,5°.

b) ***Linksdrehende 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), l-Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure***[2]) $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus inaktiver Säure das Brucinsalz dar und zerlegt dieses durch Soda (K., P., *Soc.* **89**, 842). — Prismen (aus Essigester). F: 133—134°. Leicht löslich in Eisessig, Essigester und Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{17}$: —100,8° (0,3951 g in 20 ccm Essigester).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure in der Kälte (K., P., *Soc.* **89**, 844). — Öl. Kp_{100}: 154°. $[\alpha]_D^{18}$: —83,5°.

c) ***Inaktive 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), dl-Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure***[2]) $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. 1-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (F: 71—72°) mit 6—10 Tln. Chinolin (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 163). Aus dem Äthylester (23 g) der 1-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (F: 109°) durch Behandlung mit einer Lösung von (20 g) KOH in heißem Methylalkohol (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 645). — Prismatische Nadeln (aus verd. Eisessig); Nadeln und Blätter (aus 10%igem Alkohol). F: 132° (E., W., *A.* **280**, 164), 134° (PE., PI.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (E., W., *A.* **280**, 164). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in heißem Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwerer in kaltem Ligroin und kaltem Schwefelkohlenstoff (E., W., *A.* **280**, 164). Läßt sich durch Krystallisation der Brucin-, Chinin- oder Strychninsalze in die optisch aktiven Komponenten zerlegen (KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 842). — Gibt beim Erhitzen mit 4 At.-Gew. Brom auf 200° p-Toluylsäure (E., W., *A.* **280**, 92).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Erwärmen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 646). — Farbloses Öl. Kp_{100}: 152—153° (PE., PI.). D_4^4: 0,9877; D_{15}^{15}: 0,9792; D_{25}^{25}: 0,9726; $n_\alpha^{15,3}$: 1,46539; $n_\beta^{15,3}$: 1,47604; $n_\gamma^{15,3}$: 1,48259 (KAY, PE., *Soc.* **89**, 852). Magnetische Rotation: K., PE.

Amid $C_8H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure durch Überführung in das Chlorid und Behandlung desselben mit konz. wäßr. Ammoniak (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 165). — Blättchen und Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

---

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure s. bei dieser, Syst. No. 941.
[2]) Bezifferung der p-Toluylsäure s. bei dieser, Syst. No. 941.

15. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4)***, ***Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure***[1]) $C_8H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4), d-Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure***[1]) $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt die dl-Säure zunächst mit Brucin, wobei sich das Brucinsalz der l-Säure zuerst abscheidet; die aus der Mutterlauge abgeschiedene Säure (Gemisch von d-Säure und dl-Säure) behandelt man darauf mit Strychnin, wobei zuerst das Strychninsalz der d-Säure krystallisiert (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1874). — F: ca. 99°. $[\alpha]_D$: +55°.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g d-Säure, 150 ccm Alkohol und 10 ccm konz. Schwefelsäure (F., P., *Soc.* **93**, 1875). — Öl. Kp_{100}: 145—147°. $[\alpha]_D$: + 50°. — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid entsteht d-α-Terpineol (Bd. VI, S. 57).

b) ***Linksdrehende 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4), l-Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure***[1]) $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der dl-Säure mittels Brucin (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1873). — Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 99°. $[\alpha]_D$: —58°.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g l-Säure, 150 ccm Alkohol und 10 ccm konz. Schwefelsäure (F., P., *Soc.* **93**, 1874). — Öl. Kp_{100}: 145—147°. $[\alpha]_D$: — 52°. — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid entsteht l-α-Terpineol (Bd. VI, S. 57).

c) ***Inaktive 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4), dl-Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure***[1]) $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyl-[4-methyl-cyclohexen-(3)-yl]-keton mit Brom und Natronlauge (STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2151, 2156). Aus 3-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) beim Digerieren mit 5 Tln. Pyridin (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **93**, 1423). Aus 4-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) durch Digerieren mit Pyridin (P., *Soc.* **85**, 664). Durch Erwärmen von 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1053) mit 20%iger Schwefelsäure (St., H., *B.* **35**, 2154, 2156). — *Darst.* Man verestert das bei der Reduktion von 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure entstehende Gemisch von zwei diastereoisomeren 4-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäuren-(1) mit 4 Tln. 4%iger alkoh. Salzsäure, verseift die Fraktion vom Kp_{20}: 150—170° der Ester mit methylalkoholischem Kali, behandelt die freien Oxysäuren mit kalt gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure, verestert die rohen Brom-methyl-cyclohexan-carbonsäuren mit 10%iger alkoh. Schwefelsäure, kocht die destillierten Ester mit 4 Vol. Diäthylanilin und verseift den erhaltenen Ester der 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4) mit methylalkoholischem Kali (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **93**, 1425). — Blättchen; Nadeln (aus Wasser); Krystalle (aus Petroläther). F: 98—99° (M., P.; St., H.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure (P., *Soc.* **85**, 664). Läßt sich durch Brucin und durch Strychnin in die optisch aktiven Komponenten spalten; bei Verwendung von Brucin krystallisiert zuerst das Salz der l-Säure, bei Verwendung von Strychnin das der d-Säure (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1873). — Wird durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zu p-Toluylsäure oxydiert (P., *Soc.* **85**, 665). Brom erzeugt 3.4-Dibrom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (P., *Soc.* **85**, 665).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inaktiver 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4) durch Digerieren mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (PERKIN, *Soc.* **85**, 664). Man erwärmt die 4-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, verestert die erhaltene Brom-methyl-cyclohexancarbonsäure mit 10%iger alkoh. Schwefelsäure und digeriert das ölige Reaktionsprodukt mit Diäthylanilin (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **93**, 1424). — Farbloses, unangenehm riechendes Öl (P.). Kp_{100}: 155—157° (P.), ca. 148° (M., P.). — Reagiert mit Magnesiummethyljodid unter Bildung von dl-α-Terpineol (Bd. VI, S. 58) (P.).

4.6-Dibrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4) $C_8H_{10}O_2Br_2$ = $CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{matrix} CHBr \cdot CH_2 \\ CH \text{---} CH_2 \end{matrix} > CBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei 32° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (δ-Isophenylessigsäure) und Eisessig-Bromwasserstoff (EINHORN, TAHARA, *B.* **26**, 331; E., WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 152). Durch 3-stdg. Erhitzen der bei 71° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (α-Isophenylessigsäure) in mit HBr gesättigtem Eisessig auf 100°, neben Tribromcycloheptancarbonsäure (F: 199°) (BUCHNER, *B.* **31**, 2246). — Krystalle. Schmilzt bei 153° unter Gasentwicklung (E., T.; E., W.).

16. ***α-Cyclopentyliden-propionsäure*** $C_8H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{---}CH_2 \\ H_2C\text{---}CH_2 \end{matrix} > C:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclopentanol-(1)-[α-propionsäure]-(1) durch 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid

[1]) Bezifferung der p-Toluylsäure s. bei dieser, Syst. No. 941.

neben Äthylidencyclopentan (Bd. VI, S. 69) (WALLACH, v. MARTIUS, *B.* **42**, 147; *A.* **365**, 273). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 107—108°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der trocknen Destillation Äthylidencyclopentan. Gibt bei der Oxydation mit Permanganatlösung bei 0° reichliche Mengen von Cyclopentanon.

17. ***Carbonsäure*** $C_8H_{12}O_2$ ***der Struktur*** C·C·C>C C·CO_2H (C—C). *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester durch Behandlung mit $KHSO_4$ und Verseifung des entstandenen Esters (WALLACH, SPERANSKI, *A.* **314**, 161; *C.* **1902** I, 1293; SP., Ж. **34**, 23; *C.* **1902** I, 1222). — Nach Fettsäuren riechende Flüssigkeit. Siedet gegen 240° (unter Abspaltung von CO_2); Kp_{10}: 128° (W., SP.). — $AgC_8H_{11}O_2$ (SP.).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_7H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_{11}: 90° bis 92° (W., SP., *A.* **314**, 161; *C.* **1902** I, 1293; SP., Ж. **34**, 23; *C.* **1902** I, 1222).

Amid $C_8H_{13}ON = C_7H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Ammonsalzes der Säure auf 230° (W., SP., *C.* **1902** I, 1293). Aus der Säure durch sukzessive Behandlung mit PCl_3 und NH_3 (SP., Ж. **34**, 25; *C.* **1902** I, 1222). — Täfelchen. F: 128° (W., SP.), 126° (SP.).

Nitril $C_8H_{11}N = C_7H_{11}\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid und P_2O_5 durch Erhitzen (SP., Ж. **34**, 25; *C.* **1902** I, 1222). — Kp: 208—210° (SP.; WA., SP., *C.* **1902** I, 1293).

18. ***1.1-Dimethyl-cyclopenten-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{12}O_2$ = HC——CH_2 / HC·$C(CH_3)_2$ >CH·CO_2H. *B.* Aus 5-Brom-1.1-dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) durch Kochen mit Sodalösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 142). — Farbloses, beim Erkalten sich grünfärbendes Öl. Kp_{760}: 236°.

19. ***2.3-Diäthyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_2$ = C_2H_5·C / C_2H_5·HC >C·CO_2H.

Methylester $C_9H_{14}O_2 = (C_2H_5)_2C_3H\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Äthyl-γ-äthyliden-butyrolacton (Syst. No. 2460) durch Behandlung mit Diazomethan (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 853; *Bl.* [4] **5**, 1142). — Kp_{20}: 145—150°.

20. ***Bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7), Norcaran-carbonsäure-(7)*** (Bezifferung des Norcarans s. Bd. V, S. 70) $C_8H_{12}O_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH$ >CH·CO_2H.

2.3.4.5-Tetrabrom-bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7), 2.3.4.5-Tetrabrom-norcaran-carbonsäure-(7) $C_8H_8O_2Br_4$ = BrHC·CHBr·CH / BrHC·CHBr·CH >CH·CO_2H. *B.* Durch Zufügen von 2,4 g Brom zu einer eisgekühlten Lösung von 1 g Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) in 20 ccm Eisessig (BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 994). — Krystalle (aus Äther). F: 233—235° (Zers.). — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) reduziert.

21. ***Santolensäure*** $C_8H_{12}O_2 = C_7H_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten in geringer Menge beim Erwärmen von α-Bromsantensäure $C_9H_{13}O_4Br$ (Syst. No. 964) mit Sodalösung (ASCHAN, *Öf. Fi.* **53** [1910—1911] A, No. 8, S. 32). — Beim Abkühlen nicht erstarrendes Öl vom Geruch der Lauronolsäure. — Entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung. — $AgC_8H_{11}O_2$. Weißer Niederschlag.

5. Carbonsäuren $C_9H_{14}O_2$.

1. ***Cycloheptylidenessigsäure, Suberylidenessigsäure,*** „Suberenessigsäure" $C_9H_{14}O_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ >C:CH·CO_2H. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **345**, 147. — *B.* Die Ester entstehen durch ca. 2-stdg. Erhitzen der Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1)-ester mit 2 Tln. $KHSO_4$ auf 150—160°; man verseift sie durch 3-stdg. Kochen mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Alkohol (W., VAN BEECK-VOLLENHOVEN, *A.* **314**, 157). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{17}: 158—159°; D^{20}: 1,035; n_D^{20}: 1,4920 (W., v. B.-V.). — Beim Erhitzen wird CO_2 abgespalten unter Bildung von Methylencycloheptan (Bd. V, S. 71) (W., v. B.-V.; W., *A.* **345**, 147). Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung führt zur Bildung von Suberon (W., *A.* **345**, 147). — $AgC_9H_{13}O_2$ (W., v. B.-V., *A.* **314**, 158).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_7H_{12}:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{13}: 125—126° (W., v. B.-V.).
Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_7H_{12}:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{23}: 135—136° (W., v. B.-V.).

2. ***Cyclohexen-(1)-[α-propionsäure]-(1), α-[Cyclohexen-(1)-yl]-propionsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch längeres Kochen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Schwefelsäure (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1962) oder durch 2-stdg. Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-[α-propionsäure]-(1)-äthylester (Syst. No. 1053) mit 2 Tln. $KHSO_4$ auf 150° (WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 44); man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (HAR., HAW., P.). — Zähes Öl. Kp_{13}: 148—150° (W., E.); Kp_{18}: ca. 145° (HAR., HAW., P.). — Zerfällt bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Drucke in CO_2 und Äthylidencyclohexan (Bd. V, S. 71) (W., E.). — $AgC_9H_{13}O_2$. Weißer Niederschlag (W., E.; HAR., HAW., P.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_6H_9\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{12}: 108—112° (WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 44).

Nitril $C_9H_{13}N = C_6H_9\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Man digeriert α-[Cyclohexen-(1)-yl]-α-cyan-propionsäure-methylester (Syst. No. 967) 10 Minuten mit überschüssiger alkoh. Kalilauge, verjagt nach Zusatz von Wasser den Alkohol, säuert an und destilliert den äther. Extrakt unter 90 mm (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1962). — Öl. Kp_{90}: 150°.

3. ***Carbonsäure*** $C_9H_{14}O_2$ ***der Struktur*** $C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C-C}{C—C\angle C}>C—C—CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2)-methylester (Syst. No. 1053) durch Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 160—170° und Verseifen des entstandenen Methylesters (WALLACH, BESCHKE, *A.* **347**, 338). — Flüssig, erstarrt auch beim Abkühlen nicht. — Liefert bei langsamer Destillation 2-Methyl-1-methylen-cyclohexan (Bd. V, S. 73).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{12}: 115—125° (W., BE., *A.* **347**, 338).

4. ***Carbonsäure*** $C_9H_{14}O_2$ ***der Struktur*** $C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C-C}{C\angle C—C}>C-C\ CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus dem 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 1053), dargestellt aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon (3), durch 2—3-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. $KHSO_4$ auf 160° (WALLACH, SALKIND, *A.* **314**, 153) oder durch 2-stdg. Kochen mit 0,3—0,4 Tln. $ZnCl_2$ in 3 Tln. Eisessig (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 600); man verseift durch Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat (W., S.) oder alkoh. Kalilauge (T.). — Öl. Kp: 245—255°; Kp_{23}: 146—149° (W., S.); Kp_{18}: 146° (T.). D^{27}: 1,015; n_D^{27}: 1,4807 (W., S.). — Zerfällt bei langsamer Destillation in CO_2 und linksdrehendes 3-Methyl-1-methylen-cyclohexan (Bd. V, S. 73) (W., *A.* **347**, 342). — $AgC_9H_{13}O_2$ (W., S.).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (W., S.). — Kp: 214—217°; Kp_{23}: 103—105°; D^{25}: 0,97; n_D^{25}: 1,4635 (W., S.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe bei der Säure. — Öl. Kp: 229° bis 231°; Kp_{23}: 111—112° (W., S.); Kp_9: 97° (T.). D_4^0: 0,9712 (T.); D^{20}: 0,9555; n_D^{20}: 1,46207 (W., S.).

Amid $C_9H_{15}ON = C_8H_{13}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man wandelt die Säure mit PCl_3 in das Chlorid um und führt dieses durch Einleiten von NH_3 in die trockne äther. Lösung in das Amid über, oder man erhitzt das Ammoniumsalz der Säure im zugeschmolzenen Rohre (WALLACH, *A.* **347**, 340). — Tafeln (aus Äther + Alkohol). F: 153—154°.

Nitril $C_9H_{13}N = C_8H_{13}\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid durch Erwärmen mit P_2O_5 (W., *A.* **347**, 341). — Dem Benzonitril ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 230—234°; Kp_{10}: 108° bis 112°.

5. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4), [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-essigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH}>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1077; HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1943; WALLACH, *A.* **365**, 264.

a) ***Rechtsdrehende 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4)*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven Säure durch Spaltung mittels Cinchonins; das Cinchoninsalz ist sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Ligroin (MARCKWALD, METH, *B.* **39**, 1175, 2037). — Hat denselben Schmelzpunkt nur weniger scharf wie die inaktive Säure (MA., ME., *B.* **39**, 1176). $[\alpha]_D^{19}$: + 16,00° (in Benzol; c = 20); $[\alpha]_D^{19}$: + 15,60°

(in Benzol, c = 5) (MA., ME., B. 39, 2037). — Geht beim Kochen unter CO_2-Abspaltung in inaktives 4-Methyl-1-methylen-cyclohexan (Bd. V, S. 74) über (MA., ME., B. 39, 2036). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{19}$: + 12,14° (c = 15,53) (MA., ME.).

b) ***Linksdrehende 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4)*** $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Läßt sich aus der Mutterlauge von der Darst. des rohen Cinchoninsalzes der rechtsdrehenden Säure gewinnen (MARCKWALD, METH, B. 39, 1175, 2037). — Hat den gleichen Schmelzpunkt wie die rechtsdrehende Säure (MA., ME., B. 39, 1176). $[\alpha]_D$: —12,80° (in Benzol, c = 5) (MA., ME., B. 39, 2037).

c) ***Inaktive 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4)*** $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht, zum Teil in Form ihres Äthylesters, durch 3-stdg. Erwärmen von 0,5 g inaktiver 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure mit einer Mischung von 4 g H_2SO_4, 1 g Wasser und 5 ccm Alkohol; man verseift den Äthylester mit alkoh. Alkali (PERKIN, POPE, WALLACH, *Soc.* 95, 1802; *A.* 371, 200). Beim Erhitzen der beiden diastereoisomeren 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäuren-(4) (Syst. No. 1053) mit 30°/$_0$iger Schwefelsäure (MARCKWALD, METH, B. 39, 1174). Aus dem rohen 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(4)-methylester durch Wasserabspaltung mit $KHSO_4$ oder P_2O_5 in Benzol und nachfolgende Verseifung (W., EVANS, *A.* 347, 345; W., *A.* 360, 31; 365, 263). Das Nitril entsteht durch Destillation der [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure (Syst. No. 967) unter 13 mm Druck; man erhitzt es 24 Stdn. mit 20°/$_0$iger alkoh. Schwefelsäure und verseift den entstandenen Äthylester durch 24-stdg. Stehenlassen mit methylalkoholischer Kalilauge oder durch mehrstündiges Erwärmen mit verd. Salzsäure (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 93, 1967). — Krystallinisch. F: 40—41° (HAR., HAW., P.), 40,5—41° (MA., METH), 42—43° (W., E., *A.* 347, 345). Kp_{14}: 137—138° (W., E., *A.* 347, 345). Flüchtig mit Wasserdampf (MA., METH). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, sehr wenig in Wasser (MA., METH). Läßt sich mittels Cinchonins in eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Komponente zerlegen (MA., METH). — Entfärbt alkal. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (MA., METH). Liefert bei langsamer Destillation 4-Methyl-1-methylen-cyclohexan (Bd. V, S. 74) (W., E., *A.* 347, 345). Brom erzeugt in Eisessig (HAR., HAW., PE.) oder in Ligroin (W., E., *A.* 353, 312) 3.4-Dibrom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4). Behandelt man 5 g der 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4), gelöst in einer verd. Lösung von 3,5 g Na_2CO_3, mit Bromwasser, so erhält man das Lacton der 4-Brom-1-methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(4) (Syst. No. 2460) (HAR., HAW., PE.). 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) gibt mit HCl-Eisessig 4-Chlor-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), mit HBr-Eisessig 4-Brom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4) (W., E., *A.* 353, 311, 312). Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser erfolgt glatte Spaltung in 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Essigsäure (MA., METH). — $AgC_9H_{13}O_2$ (W., E.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen der Säure mit 10°/$_0$iger alkoh. Schwefelsäure (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 93, 1968). Eine weitere Bildung des Esters s. o. bei der Säure. — Öl. Kp_{14}: 111°. — Ozon oxydiert in Gegenwart von Wasser zu 3-Methyl-octanon-(6)-al-(1)-säure-(8)-äthylester (Bd. III, S. 758). Bei der Hydrolyse mit konz., etwas KOH enthaltender Bariumhydroxydlösung erhält man neben 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) die hochschmelzende 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(4) (Syst. No. 1053).

Amid $C_9H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt die inaktive 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) in ihr Chlorid über und behandelt dieses in äther. Lösung mit NH_3 (WALLACH, EVANS, *A.* 353, 312). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156°.

Nitril $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid durch Destillation mit P_2O_5 (WALLACH, EVANS, *A.* 353, 312). Eine weitere Bildung des Nitrils s. o. bei der Säure. — Öl. Kp_{15}: 107° (W., E.); Kp_{100}: 155—156° (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 93, 1967).

6. ***4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C{:}CH\cdot CO_2H$. Zur Stereochemie vgl. EVEREST, *Chem. N.* 100, 295.

a) ***Rechtsdrehende 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_9{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Säure mittels Brucins (PERKIN, POPE, WALLACH, *Soc.* 95, 1793; *A.* 371, 187). — F: 52,5—53°. $[\alpha]_D$: + 81,4° (in absol. Alkohol, 0,1453 g in 20,05 ccm Lösung), + 75,5° (in Methylal, 0,1487 g in 20,05 ccm Lösung), + 75,3° (in Äther, 0,1478 g in 20,05 ccm Lösung).

b) ***Linksdrehende 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_9{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Säure mittels Brucins (PE., PO., W., *Soc.* 95, 1793; *A.* 371, 187). — Krystallschuppen. F: 52,5—53°. $[\alpha]_D$: —81,1° (in absol. Alkohol, 0,1459 g in 20,05 ccm Lösung), — 74,6° (in Methylal, 0,1505 g in 20,05 ccm Lösung), — 74,4° (in Äther, 0,1616 g in 20,05 ccm Lösung).

c) *Inaktive 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure* $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO_2H$. *B.* Neben geringen Mengen 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) aus der hochschmelzenden 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(4) durch $1^1/_2$-stdg., aus der niedrigschmelzenden 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(4) durch 3-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid (WALLACH, *A.* **365**, 266). Neben 1-Methyl-cyclohexan-tartronsäure-(4) durch 5—6-stdg. Kochen von 1-Methyl-cyclohexan-brommalonsäure-(4)-diäthylester mit konz. wäßr. Bariumhydroxyd (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1368). Neben 1-Methyl-cyclohexan-glykolsäure-(4) durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexan-tartronsäure-(4) auf 160° (Ho., PE., *Soc.* **95**, 1368). Der Äthylester entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(4)-äthylester mit Diäthylanilin; man verseift ihn durch kurzes Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (PE., POPE, *Soc.* **93**, 1084). — Krystalle (aus Ameisensäure), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66° (PE., PO., WALLACH, *Soc.* **95**, 1791; *A.* **371**, 183). Leicht löslich in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in kaltem Wasser (PE., PO.). — Zerfällt bei langsamer Destillation in CO_2 und 4-Methyl-1-methylen-cyclohexan (W., *A.* **365**, 266). Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung bei 0° neben Oxalsäure und einer in Benzol sehr wenig löslichen Säure (F: 140°) hauptsächlich 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (W., *A.* **365**, 267). Beim Erhitzen mit wäßr.-alkoh. Schwefelsäure entsteht, zum Teil in Form ihres Äthylesters, die isomere 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) (PE., PO., W.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Farbloses, unangenehm riechendes Öl. Kp_{100}: 156—158° (PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1084).

Amid $C_9H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 121° bis 122°; ziemlich löslich in Äther (WALLACH, *A.* **365**, 267).

7. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(2), Δ^1-Tetrahydro-vic.-m-xylylsäure***[1] $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH(CH_3)\\CH_2 — C(CH_3)\end{matrix}>C \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (NOYES, *Am.* **22**, 3). — Krystalle (aus Ligroin). F: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Entfärbt in Sodalösung Permanganat nur langsam.

8. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2), Δ^3-Tetrahydro-vic.-m-xylylsäure***[1] $C_9H_{14}O_2 = HC<\begin{matrix}CH \cdot CH(CH_3)\\CH_2 \cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1053) durch Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder mit Phosphorsäureanhydrid im Vakuum unter Rückfluß; man verseift ihn mit alkoh. Kali (Höchster Farbw., D. R. P. 148206; *C.* **1904** I, 485). — Dickes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Öl.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Flüssigkeit von angenehmem Blumengeruch. Kp_{12}: 89—91° (H. F., D. R. P. 148206; *C.* **1904** I, 485).

9. ***1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(2), Δ^1-Tetrahydro-p-xylylsäure***[2] $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CH_2\\CH_2 \quad C(CH_3)\end{matrix}>C \cdot CO_2H$.

3-Chlor-1.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(2) $C_9H_{13}O_2Cl$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CHCl\\CH_2 — C(CH_3)\end{matrix}>C \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von $1^1.1^1$-Dichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2) (Bd. VII, S. 67) mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1821). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 141,5°. Leicht löslich in den meisten Mitteln. — Durch Abspaltung von HCl entsteht 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(2).

10. ***2.4-Dimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Δ^3-Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure***[3] $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C<\begin{matrix}CH \cdot CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$ und ***2.4-Dimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1), Δ^4-Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure***[3] $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH(CH_3)\\CH — CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$. Von den unter a) bis d) aufgeführten 4 Säuren sind zwei als Δ^3- und zwei als Δ^4-Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäuren aufzufassen, ohne daß es indessen möglich ist, für jede Säure zwischen diesen beiden Auffassungen zu entscheiden.

a) Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure A $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der 4-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) A (S. 25) beim Kochen der sodaalkalischen Lösung (PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1392; vgl. auch *Soc.* **79**, 1385). — Nadeln (aus verd. Essigsäure), vierseitige Platten (aus Wasser). F: 80°. Leicht flüchtig mit Dampf.

[1]) Bezifferung der vic.-m-Xylylsäure s. bei dieser, Syst. No. 942.
[2]) Bezifferung der p-Xylylsäure s. bei dieser, Syst. No. 942.
[3]) Bezifferung der asymm. m-Xylylsäure s. bei dieser, Syst. No. 942.

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. — Bei Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(3 oder 5)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 1397). Konz. Schwefelsäure oxydiert bei 80° oder bei längerem Stehen zu asymm. m-Xylylsäure. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure wird 4-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) A zurückgebildet.

b) Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure B $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus der 4-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) B (S. 25) beim Kochen der sodaalkalischen Lösung (P., Y., *Soc.* **79**, 1394). — Krystalle (aus verd. Essigsäure oder viel Wasser). F: ca. 68°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Die Lösung in Na_2CO_3 entfärbt $KMnO_4$. Konz. Schwefelsäure oxydiert bei 80° oder bei längerem Stehen zu asymm. m-Xylylsäure. Rauchende Bromwasserstoffsäure regeneriert 4-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) B.

c) Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure C $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) C (S. 25) beim Kochen mit Sodalösung (P., Y., *Soc.* **79**, 1380). — Wurde nicht in reinem Zustande erhalten.

d) Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure D $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus der 4-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) D (S. 25) beim Kochen der sodaalkalischen Lösung (P., Y., *Soc.* **79**, 1388). — Platten (aus verd. Methylalkohol), schwierig krystallisierend. F: 87°. Destilliert unzersetzt. Leicht flüchtig mit Dampf. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit H_2SO_4 entsteht asymm. m-Xylylsäure. Oxydation mit $KMnO_4$ führt in alkal. Lösung zu einer 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(3 oder 5)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 1397). Konz. Schwefelsäure oxydiert beim Erwärmen auf 80° oder längerem Stehen zu asymm. m-Xylylsäure. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht wieder die 4-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) D.

11. ***1.2-Dimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-carbonsäure-(4), Δ^1 oder Δ^6-Tetrahydro-asymm.-o-xylylsäure***[1]) $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH}>C\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C\cdot CO_2H$ (vgl. auch No. 13).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des 4-Brom-1.2-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(4)-äthylesters (S. 25) mit Diäthylanilin (Bentley, Perkin, *Soc.* **71**, 172). — Süßlich riechendes Öl. Kp_{60}: 155°.

12. ***2.4-Dimethyl-cyclohexen-(1 oder 6)-carbonsäure-(1), Δ^1 oder Δ^6-Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure***[2]) $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)}{CH_2 — CH_2}>C\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 — CH}>C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dimethyl-benzoesäure mit Natrium in Isoamylalkohol (Bentley, Perkin, *Soc.* **71**, 173). Aus 1-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-methylester (Lees, Perkin, *Soc.* **79**, 339, 359) oder -äthylester (Blanc, *C. r.* **129**, 1020; *Bl.* [3] **23**, 30) mit alkoh. Kalilauge. — Tafeln (aus Ligroin). F: 106° (L., P.), 107° (P., Yates, *Soc.* **79**, 1395), 108—110° (Bl.). Kp: 254—255° (L., P.). — Reduziert in der Kälte in Sodalösung Permanganat; addiert Brom (B., P.). Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht 2 oder 6-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 25) (P., Y.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° asymm. m-Xylylsäure (P., Y.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Diäthylanilin auf 1-Brom-2.4-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 24) (Bentley, Perkin, *Soc.* **71**, 175). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{752}: 228°.

Amid $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_7\cdot CO\cdot NH_2$. F: 163° (Bl., *C. r.* **129**, 1020; *Bl.* [3] **23**, 31).

13. ***1.2-Dimethyl-cyclohexen-(x)-carbonsäure-(4), Δ^x-Tetrahydro-asymm.-o-xylylsäure*** $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7\cdot CO_2H$ (vgl. auch No. 11). *B.* Neben der Hexahydro-asymm.-o-xylylsäure (S. 25) durch Reduktion von 3.4-Dimethyl-benzoesäure mit Natrium in Isoamylalkohol (Bentley, Perkin, *Soc.* **71**, 168). — Prismen (aus Ligroin). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, schwer in kaltem, leicht in heißem Ligroin. — Reduziert Permanganat in Sodalösung in der Kälte. Gibt mit Brom x.x-Dibrom-1.2-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(4) vom Schmelzpunkt 124°.

14. ***Cyclopenten-(1)-[α-isobuttersäure]-(1), α-[Cyclopenten-(1)-yl]-isobuttersäure*** $C_9H_{14}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH}{H_2C\cdot CH_2}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert Cyclopentanon und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Benzollösung mittels Zinks zum Cyclopentanol-(1)-

[1]) Bezifferung der asymm. o-Xylylsäure s. bei dieser, Syst. No. 942.

[2]) Bezifferung der asymm. m-Xylylsäure s. bei dieser, Syst. No. 942.

isobuttersäure-(1)-äthylester, erhitzt letzteren mit $KHSO_4$ auf 150—160° und verseift den erhaltenen ungesättigten Ester (WALLACH, FLEISCHER, *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 305). — Flüssig. Kp_{27}: 148—150°. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Isopropylidencyclopentan (Bd. V, S. 74). Addiert in Eisessiglösung Halogenwasserstoff. — Ammoniumsalz. In Wasser nicht ganz leicht löslich. — $AgC_9H_{13}O_2$. Unlöslich in Wasser.

15. ***Cyclopenten-(3)-[α-isobuttersäure]-(1) (?), α-[Cyclopenten-(3)-yl]-isobuttersäure (?), Camphoceensäure*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix}HC\cdot CH_2\\ \| \\ HC\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (?). Zur Konstitution vgl. BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **23**, 170, 177. — *B.* Das Nitril entsteht neben anderen Produkten aus Camphenilonoxim (Bd. VII, S. 72) durch kurzes Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (D: 1,18) oder verd. Salzsäure, besser durch Einw. von Acetylchlorid (JAGELKI, *B.* **32**, 1505; BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888; *Bl.* [3] **23**, 174); man verseift es durch ca. 30-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **23**, 177). — Krystalle. F: 54° (J.; BLAISE, BLANC). Kp_{14}: 145° (J.); Kp_{11}: 145—146° (SEMMLER, *B.* **42**, 249). Flüchtig mit Wasserdampf (J.). D^{20} (flüssig): 1,020; n_{α}: 1,4862 (S.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln (J.). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in kalter verd. wäßr. Lösung entsteht Dioxycamphoceansäure $C_9H_{16}O_4$ (Syst. No. 1100) (J.). — $NaC_9H_{13}O_2 + 1^1/_2H_2O$. Nädelchen (J.). — $Cu(C_9H_{13}O_2)_2$. Grünes Pulver. Löslich in Chloroform (J.). — $AgC_9H_{13}O_2$. Weißes Pulver (J.). — $Ca(C_9H_{13}O_2)_2$. Nädelchen (J.).

Amid $C_9H_{15}ON = C_5H_7\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Durch 2-stdg. Behandlung des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (JAGELKI, *B.* **32**, 1506). — Blättchen (aus Alkohol). F: 155° (Zers.).

Nitril $C_9H_{13}N = C_5H_7\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ (?). Nicht einheitlich (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **23**, 175). *B.* siehe oben bei der Säure. — Wasserklares, süßlich riechendes Öl (JAGELKI, *B.* **32**, 1506). Kp_{12}: 85—90° (SEMMLER, *B.* **42**, 248); Kp_{15}: 95—100° (J.). Kp: 220—230° (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888; *Bl.* [3] **23**, 175). D^{20}: 0,9449; n_D: 1,47348 (S.). — Durch Reduktion mit Natrium in Alkohol entstehen zwei isomere „Camphoceenamine" $C_9H_{17}N$ (Syst. No. 1595) (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **23**, 175). Bei der Verseifung mit alkoh. Kali entstehen Camphoceensäure und eine isomere, flüssige Säure (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **23**, 177). Brom und Kaliumpermanganat werden durch das Nitril schnell entfärbt (J.).

16. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1), Camphonensäure***[1] $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix}HC\cdot C(CH_3)_2\\ \| \\ HC\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. (Ein im wesentlichen aus Camphonensäure bestehendes, jedoch mit flüssigen Isomeren verunreinigtes Präparat wurde früher als „γ-Lauronolsäure" bezeichnet.) — *B.* Neben anderen Produkten aus dem Hydrochlorid der Aminolauronsäure (Syst. No. 1884) durch Erwärmen mit Natriumnitritlösung (NOYES, *B.* **28**, 553; *Am.* **16**, 508; **17**, 433). Neben anderen Produkten durch Kochen von Nitroso-aminolauronsäurelactam (Syst. No. 3180) mit 10%iger Natronlauge (NOYES, TAVEAU, *Am.* **35**, 379). Durch Destillation von Dehydrocamphersäure (Syst. No. 967) unter Abspaltung von CO_2 (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* **35**, 1287). — Krystallinisch. F: 152—154°; Kp_{21}: 130—133°; sublimiert leicht, ist flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in organischen Mitteln (N., TA., *Am.* **35**, 383). — Camphonensäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Nitrocampholacton (Syst. No. 2460) (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 2949) und Camphoronsäure (TIGGES, *J. pr.* [2] **87**, 6). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Laurenon (Bd. VII, S. 61) (TIE., TIG.). Mit Brom in Chloroform entsteht Bromcampholacton $C_9H_{13}O_2Br$ (Syst. No. 2460) (TIE., TIG., *B.* **33**, 2947). Bei kurzem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf 100° entsteht Campholacton (NOYES, *B.* **28**, 553; *Am.* **17**, 433, 434). — $AgC_9H_{13}O_2$ (N., TA.). — $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + H_2O$. Krystalle. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (N., TA.).

17. ***Allocampholytsäure***[2] $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes von Camphersäure-allo-monoäthylester; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (WALKER, HENDERSON, *Soc.* **67**, 340). — Flüssig. Kp: 233—235°. D_4^{18}: 0,993. $[\alpha]_D^{19}$: +57,4°. Mischbar mit den üblichen organischen Solvenzien. — Beim Erwärmen mit ca. 60%iger Schwefelsäure auf 100° entsteht Campholacton. Liefert ein flüssiges Dibromid. — $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 204°; D_4^{18}: 0,951; $[\alpha]_D^{19}$: +39,1° (W., H., *Soc.* **67**, 340). — Liefert ein flüssiges Dibromid (W., H.).

---

[1]) Zu dieser Bezeichnung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BREDT, *J. pr.* [2] **87**, 1.

[2]) Die frühere Annahme, daß Allocampholytsäure mit γ-Lauronolsäure (s. oben Nr. 16) identisch sei, ist nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BREDT (*J. pr.* [2] **83**, 400) als unzutreffend erkannt worden. Wahrscheinlich ist Allocampholytsäure ebenso wie γ-Lauronolsäure nicht einheitlich gewesen. Vgl. NOYES, TAVEAU, *Am.* **35**, 384.

18. ***1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1), Laurolensäure*** [1], ***Lauronolsäure***, häufig Lauronolsäure von Woringer genannt $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C:C(CH_3) \\ H_2C\text{---}CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, *Report of the British Association for the Advancement of Science* **1900**, 327 [2]. — *B.* Entsteht neben als Hauptprodukt gebildeter linksdrehender Camphansäure (Syst. No. 2619) aus α-Brom-camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Na_2CO_3 oder KOH in wäßr. Lösung (ASCHAN, *B.* **27**, 2113, 3506), in sehr geringer Menge auch schon bei mehrstündigem Kochen mit Wasser (FITTIG, WORINGER, *A.* **227**, 7; As., *B.* **27**, 2113). Neben Laurolen (Bd. V, S. 75) und Campholacton (Syst. No. 2460) durch wiederholte langsame Destillation von linksdrehender Camphansäure (FI., WO.), am besten im CO_2-Strom (As., *B.* **27**, 3507; *A.* **290**, 187). Durch mehrstdg. Erhitzen von camphansaurem Barium mit wenig Wasser auf 200° im geschlossenen Rohr (FI., WO.). — Farbloses Öl. Siedet unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt um 240°; Kp_{17}: 138°; Kp_{10}: 128—130°; D^{20}: 1,0177; n_D^{20}: 1,47155 (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 2946). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther und in heißem Wasser (FI., WO.). Die Lauronolsäure aus Bromcamphersäureanhydrid hat konstant α_D^{19}: + 199° (l = 10 cm), während die Drehung der aus Camphansäure dargestellten Präparate schwankt, α_D^{19}: + 110° bis 188° (l = 10 cm) (TIE., TIG.). — Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) entstehen Nitrocampholacton (Syst. No. 2460) und Oxalsäure (SCHRYVER, *Soc.* **73**, 561). Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung erhält man Dioxy-dihydrolauronolsäure (Syst. No. 1100) und Laurenon (Bd. VII, S. 61) (TIE., TIG.), jedoch keine Camphoronsäure (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* **35**, 1288). Reduktion erfolgt weder durch Natriumamalgam (COLLINSON, PERKIN, *P. Ch. S.* No. 193; *Chem. N.* **77**, 210) noch durch Natrium und Alkohol (LEES, PE., *Soc.* **79**, 353 Anm.). Lauronolsäure liefert mit Brom in Chloroform Bromcampholacton (ASCHAN, *Acta soc. scient. fennicae* **21**, No. 5; *B.* **27**, 3505; vgl. auch TIE., TIG.). Konz. Schwefelsäure bewirkt bei 30—40° völlige Zersetzung unter Entwicklung von CO (Co., PE.). Beim Stehen der angesäuerten wäßr. Lösung geht Lauronolsäure zum Teil, beim Kochen mit verd. Säuren etwa zur Hälfte in Campholacton über (FI., WO.; TIE., TIG.). — $AgC_9H_{13}O_2$. Weißer Niederschlag. Zersetzt sich bei 100° (FI., WO.). — $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$ [3] (lufttrocken). Scheidet sich beim Eindampfen auf der Oberfläche der Lösung in dendritisch verzweigten Nädelchen ab. In kaltem Wasser ziemlich löslich, etwas weniger in heißem (FI., WO.).

Amid $C_9H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Lauronolsäure mit PCl_5 und trägt das Reaktionsprodukt in gekühltes konz. wäßr. Ammoniak ein (ASCHAN, *Acta soc. scient. fennicae* **21**, No. 5; *B.* **27**, 3504). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser), die an der Luft verwittern. F: 71—72°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

19. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(3), Isolauronolsäure, β-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{---}CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3) \end{matrix}\!\!>C\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BLANC, *Bl.* [3] **19**, 278; **23**, 693, 695; **25**, 73; *C. r.* **131**, 805; *A. ch.* [7] **18**, 252. — *B.* Aus linksdrehender α-Campholytsäure (S. 60) durch kurzes Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (NOYES, *B.* **28**, 548) oder durch mehrtägiges Stehenlassen mit Schwefelsäure (1 : 1) bei gewöhnlicher Temp. (NOYES, *Am.* **17**, 428). Durch Erwärmen von inaktiver α-Campholytsäure mit 30 %iger Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **83**, 854). Durch Oxydation von Isolauronolsäuremethylketon (Bd. VII, S. 89) mit Natriumhypobromitlösung unterhalb 0° (BLANC, *Bl.* [4] **5**, 29). Der Äthylester entsteht neben α-Campholytsäure-äthylester bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Camphersäure-o-monoäthylesters; man fraktioniert das ausgeschiedene Öl im Vakuum und erhitzt den Ester mit dem gleichen Volumen Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) im geschlossenen Rohre 5 Stdn. auf 130° (WALKER, *Soc.* **63**, 504). Analog erhält man den Methylester durch Elektrolyse des Natriumsalzes des Camphersäure-o-monomethylesters (WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 375). Isolauronolsäure entsteht neben anderen Produkten, wenn man [d-Camphersäure]-anhydrid (BLANC, *C. r.* **123**, 750; *Bl.* [3] **15**, 1193) oder dl-Camphersäure-anhydrid (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 835) in Chloroformlösung mit $AlCl_3$ behandelt und das Reaktionsprodukt nach Aufhören der Kohlenoxydentwicklung mit Wasser zersetzt. Aus Sulfocamphylsäure $C_9H_{14}O_5S$ (Syst. No. 1584), indem man diese für sich auf

[1]) Zu dieser Bezeichnung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BREDT, *J. pr.* [2] **87**, 1.

[2]) Die oben angenommene Formel ist nach dem für die 4. Aufl. geltenden Literatur-Schlußtermin durch Untersuchungen von BREDT (*J. pr.* [2] **87**, 2, 12) und NOYES, BURKE (*Am. Soc.* **34**, 174) sehr wahrscheinlich gemacht worden.

[3]) Über den Wassergehalt des Salzes vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches: BREDT, AMANN, *J. pr.* [2] **87**, 20; BURKE, *Am. Soc.* **35**, 1647.

210—220°, oder besser mit überhitzem Wasserdampf auf 170—190° erhitzt (KOENIGS, HOERLIN, *B.* **26**, 813) oder mit einem Gemisch von 3 Tln. Natriumhydroxyd und 1,7 Tln. Wasser bei ca. 240° in gußeisernen Gefäßen verschmilzt (PERKIN, *Soc.* **73**, 829). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf α-Brom-dihydroisolauronolsäure (S. 27) (NOYES, *Am.* **18**, 690) oder auf deren Methylester (PE., *Soc.* **73**, 838). Aus Isolauronolsäure-hydrobromid (S. 27) mit Natronlauge (WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 381). Aus inaktivem α-Campholytsäure-hydrobromid (S. 28) durch Lösen in Ameisensäure bei 35—40° und Eindunsten der Lösung im Vakuum über Ätzkali (PE., *Soc.* **83**, 854). Durch Erwärmen von aktiver (TIEMANN, *B.* **33**, 2937) oder von racemischer (NOYES, BLANCHARD, *Am.* **26**, 286) Oxydihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1053) mit verd. Schwefelsäure.

Darst. Man gibt zu einer Lösung von 25 g Camphersäureanhydrid in 100 ccm Chloroform 23 g $AlCl_3$ in Anteilen von 4—5 g, gießt nach Aufhören der Kohlenoxydentwicklung in 700 ccm Eiswasser, wäscht die Chloroformlösung mehrmals mit verd. Salzsäure, versetzt mit überschüssiger Natronlauge, destilliert das Chloroform mit Wasserdampf ab und fällt die kalte alkal. Lösung mit Salzsäure (NOYES, *Am.* **22**, 262; vgl. BLANC, *Bl.* [3] **15**, 1192; *A. ch.* [7] **18**, 204). Nebenprodukte der Reaktion: BLANC, *Bl.* [3] **23**, 27, 693; LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 332. — Die *Reinigung* der Isolauronolsäure erfolgt durch Destillation im Vakuum (NOYES, *Am.* **22**, 262), durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (ZELINSKY, LEPESCHKIN, Ж. **33**, 551; *A.* **319**, 306) oder durch Destillation der ammoniakalischen Lösung mit Dampf; hierbei dissoziiert das Ammoniumsalz; die Isolauronolsäure destilliert mit den Wasserdämpfen und wird durch Ansäuern des ammoniakalischen Destillats abgeschieden (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 343).

Isolauronolsäure ist dimorph und krystallisiert aus Alkohol je nach Temperatur und Konzentration in rhombischen oder monoklinen Formen (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 836), aus Ligroin in viereckigen Platten (NOYES, *B.* **28**, 548). F: 133° (korr.) (WALKER, *Soc.* **67**, 348), 133,5° (NOYES, *B.* **28**, 548), 134—134,5° (ZEL., LEP.), 135° (KOE., HOE.), 135° (korr.) (BL., *Bl.* [3] **21**, 836). Kp: 247—249° (BL., *C. r.* **123**, 750; *Bl.* [3] **15**, 1193), ca. 250° (PE., *Soc.* **73**, 831), 255—256° (NOYES, *Am.* **18**, 689); Kp_{753}: 244,5—245° (ZEL., LEP.). Isolauronolsäure, in der Kälte geruchlos, beginnt schon unterhalb 100° sich mit eigentümlichem campherartigem Geruch zu verflüchtigen und ist flüchtig mit Wasserdampf (BL., *Bl.* [3] **15**, 1193; *A. ch.* [7] **18**, 209). Löst sich bei 15° in 5900 Tln. Wasser (BL., *A. ch.* [7] **18**, 209), bei 20° in 5880 Tln. (NOYES, *B.* **28**, 548), bei 25° in 5000 Tln. Wasser (WA., *Soc.* **67**, 348). 100 ccm der gesättigten Lösung in absol. Alkohol enthalten bei 15° 21 g Säure (BL., *A. ch.* [7] **18**, 210). Leicht löslich in Äther, mäßig in heißem, schwer in kaltem Petroläther (WA., *Soc.* **63**, 504). Optisch inaktiv (BL., *Bl.* [3] **19**, 291; **21**, 833; *A. ch.* [7] **18**, 210). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,6 \times 10^{-6}$ (WA., *Soc.* **77**, 399). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure und durch Wasser wieder unverändert fällbar (BL., *A. ch.* [7] **18**, 209). Sehr leicht löslich in den wäßr. Lösungen ihrer Salze und aus diesen Lösungen durch CO_2 nicht fällbar (BL., *A. ch.* [7] **18**, 210). — Isolauronolsäure zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen im Druckrohr auf 300° (BL., *Bl.* [3] **19**, 700; *A. ch.* [7] **18**, 215) bezw. 340° (ZEL., LEP.) oder bei der Destillation mit $1^1/_2$ Tln. Anthracen (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **89**, 41) in CO_2 und Isolaurolen (Bd. V, S. 74). Durch Einw. von Ozon auf die sodaalkal. Lösung der Isolauronolsäure erhält man fast quantitativ γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure (Bd. III, S. 708) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 588 Anm.); diese entsteht auch bei der Oxydation mit Chromsäure und H_2SO_4 (BL., *Bl.* [3] **19**, 534; *A. ch.* [7] **18**, 259; PE., *Soc.* **73**, 844). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entstehen α.α-Dimethyl-glutarsäure, etwas Oxalsäure (BL., *Bl.* [3] **19**, 281; *A. ch.* [7] **18**, 258), außerdem α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (TIEMANN, *B.* **33**, 2943). Oxydation des Kaliumsalzes mit verd. wäßr., durch allmählichen Zusatz von verd. Schwefelsäure neutral gehaltener Kaliumpermanganatlösung unterhalb 0° ergibt als Hauptprodukt Isolauronsäure (Syst. No. 1285), außerdem geringe Mengen von γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure, α.α-Dimethyl-bernsteinsäure und Oxalsäure (BL., *Bl.* [3] **21**, 840; vgl. *Bl.* [3] **19**, 281; *A. ch.* [7] **18**, 255; KOENIGS, MEYER, *B.* **27**, 3467; PERKIN, *Soc.* **73**, 839); führt man die Oxydation mit Permanganat ohne Kühlung durch, so entstehen hauptsächlich α.α-Dimethyl-bernsteinsäure und Oxalsäure und nur geringe Mengen Isolauronsäure und γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure (BL., *Bl.* [3] **21**, 843). Durch Reduktion von Isolauronolsäure mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol erhält man Dihydroisolauronolsäure (S. 26) (NOYES, *Am.* **18**, 689; PERKIN, *Soc.* **73**, 836). Durch längere Einw. von 50%iger Bromwasserstoffsäure auf Isolauronolsäure entsteht Isolauronolsäure-hydrobromid (S. 27) (WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 380; vgl. NOYES, *Am.* **17**, 431), während das Hydrobromid der inaktiven α-Campholytsäure (S. 28) erhalten wird, wenn man Isolauronolsäure 24 Stdn. mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure unter ständigem Einleiten von Bromwasserstoff in Berührung läßt (WA., CO., *Soc.* **77**, 379). Mit Brom entsteht unter 0° in Chloroformlösung Isolauronolsäure-dibromid (S. 27) (NOYES, *B.* **28**, 552; *Am.* **17**, 430). Beim Erwärmen der Lösung von Isolauronolsäure in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht Sulfocamphylsäure (BL., *C. r.* **124**, 1361; *A. ch.* [7] **18**, 218; PE., *Soc.* **73**, 835). Durch Einw. von $AlCl_3$ auf die Lösung von Isolauronol-

säure in Benzol wird 1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 949) gebildet (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **4**, 735; *C.* **1907** II, 2046).

$NH_4C_9H_{13}O_2$. Farblose Krystalle. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser; wird durch Wasser zersetzt (BLANC, *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 221). — $NaC_9H_{13}O_2 + 2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol (BL., *A. ch.* [7] **18**, 222). — $KC_9H_{13}O_2 + H_2O$ (bei 140°). Krystallinisch; leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol (KOENIGS, HOERLIN, *B.* **26**, 814). — $Cu(C_9H_{13}O_2)_2$. Blaue Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Äther und Chloroform (BL., *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 225). — $AgC_9H_{13}O_2$. Weißes Pulver. Unlöslich in Alkohol, Äther, Wasser (BL., *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 225). — $Mg(C_9H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem und heißem Wasser (BL., *A. ch.* [7] **18**, 222). — $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (NOYES, *B.* **28**, 550; vgl. KOE., HOE., *B.* **26**, 814). — $Sr(C_9H_{13}O_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem und heißem Wasser (BL., *A. ch.* [7] **18**, 222). — $Ba(C_9H_{13}O_2)_2$. Scheidet sich bei gewöhnlicher Temp. in wasserhaltigen Krystallen, auf dem Wasserbad wasserfrei aus (NOYES, *B.* **28**, 550; vgl. WALKER, *Soc.* **63**, 506). — $Zn(C_9H_{13}O_2)_2$. Nädelchen (aus Äther). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, leicht in Äther (BL., *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 224). — $Cd(C_9H_{13}O_2)_2$. Prismen (aus Äther-Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Äther und Chloroform (BL., *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 224). — $Mn(C_9H_{13}O_2)_2$. Krystallinisch (aus Wasser). Löslich in Äther, wenig löslich in Wasser (BL., *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 224). — $Fe(C_9H_{13}O_2)_3$. Rote Kryställchen (aus Äther). Löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser (BL., *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 222). — $Co(C_9H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$. Rosa Krystallbüschel, welche das Krystallwasser im Vakuum oder bei 100° unter Violettfärbung abgeben; löslich in Äther und Chloroform mit violetter Farbe (BL., *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 223). — $Ni(C_9H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$. Tafeln (aus Wasser). In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem, löslich in Äther (BL., *A. ch.* [7] **18**, 223).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Isolauronolsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff und läßt 2 Tage stehen oder erhitzt 2 Stdn. auf 100° im geschlossenen Rohr (BLANC, *Bl.* [3] **15**, 1195; *A. ch.* [7] **18**, 225). Bildung aus Camphersäure-o-methylester s. o. bei der Säure. — Durchdringend campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 203—204° (B., *C. r.* **123**, 750; *Bl.* [3] **15**, 1195; *A. ch.* [7] **18**, 226). D^{15}: 0,9874 (B., *A. ch.* [7] **18**, 225). — Verbindet sich mit Brom zu Dibrom-dihydro-isolauronolsäure-methylester (S. 27) (PERKIN, *Soc.* **83**, 860).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt eine alkoh. Lösung von Isolauronolsäure mit Chlorwasserstoff und erhitzt dann 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 120° (BLANC, *Bl.* [3] **15**, 1196; *A. ch.* [7] **18**, 226). Bildung aus Camphersäure-o-äthylester s. o. bei der Säure. — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 214° (B., *Bl.* [3] **15**, 1196; *A. ch.* [7] **18**, 226). D_{15}^{15}: 0,9551 (B., *Bl.* [3] **21**, 834); D^{15}: 0,9613 (B., *A. ch.* [7] **18**, 226). — Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf die Chloroformlösung entsteht ein Öl, das nach langer Zeit eine in weißen Prismen vom Schmelzpunkt 79° krystallisierende Verbindung $C_{11}H_{19}O_5N$ abscheidet (WAHL, *C. r.* **132**, 694; *Bl.* [3] **25**, 806). Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther liefert Isolauronolsäure-äthylester β-Campholytalkohol (Bd. VI, S. 51), mit Natrium und Alkohol dagegen Dihydro-β-campholytalkohol (Bd. VI, S. 23) neben Dihydroisolauronolsäure (B., *C. r.* **142**, 284). Mit Brom entsteht Dibrom-dihydro-isolauronolsäure-äthylester (PERKIN, *Soc.* **83**, 860).

Propylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Isolauronolsäure in Propylalkohol mit Chlorwasserstoff und erhitzt dann 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 130° (BLANC, *Bl.* [3] **15**, 1196; *A. ch.* [7] **18**, 226). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{760}: 232—233°. D^{15}: 0,9665.

Isobutylester $C_{13}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Isolauronolsäure in Isobutylalkohol mit Chlorwasserstoff und erhitzt dann 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 140° (B., *Bl.* [3] **15**, 1196; *A. ch.* [7] **18**, 227). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{760}: 241—243°. D^{15}: 0,9441.

Amylester $C_{14}H_{24}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Einw. von Isolauronolsäurechlorid auf Amylalkohol (B., *A. ch.* [7] **18**, 227). — Kp_{760}: 260°. D^{15}: 0,9378.

Phenylester $C_{15}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Isolauronolsäurechlorid mit Phenol (B., *A. ch.* [7] **18**, 227). — Nadeln. F: 24,5°. Kp_{760}: 300°. — Wird schon durch wäßr. Kalilauge leicht verseift.

α-Naphthylester $C_{19}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erwärmen von Isolauronolsäurechlorid mit α-Naphthol (B., *A. ch.* [7] **18**, 228). — Nadeln (aus verdunstendem Alkohol). F: 82°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem absol. Alkohol.

β-Naphthylester $C_{19}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erwärmen von Isolauronolsäurechlorid mit β-Naphthol (B., *A. ch.* [7] **18**, 228). — F: 82°.

Anhydrid $C_{18}H_{26}O_3 = [(CH_3)_3C_5H_4 \cdot CO]_2O$. *B.* Durch längeres Kochen von Isolauronolsäure mit Essigsäureanhydrid (B., *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 229). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{13}: 210—215°. D^{15}: 1,0287. — Geht beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zum geringen Teil in eine krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 135—136° über.

Chlorid $C_9H_{13}OCl = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Isolauronolsäure und PCl_5 (B., *C. r.* **123**, 751; *Bl.* [3] **15**, 1197; *A. ch.* [7] **18**, 228). — Flüssig. Kp: 212—214° (starke Zers.); Kp_{30}: 100—102° (unzersetzt) (B., *Bl.* [3] **15**, 1197). D^{16}: 1,0631 (B., *A. ch.* [7] **18**, 228). — Gibt mit Zinkdimethyl in wasserfreiem Äther Isolauronolsäuremethylketon (Bd. VII, S. 89) (B., *C. r.* **124**, 624; *A. ch.* [7] **18**, 239).

Amid $C_9H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Isolauronolsäurechlorid und wäßr. Ammoniak (Blanc, *C. r.* **123**, 752; *A. ch.* [7] **18**, 230) oder durch Einw. von trocknem NH_3 auf das Chlorid in Äther (B., *Bl.* [3] **15**, 1197). Aus dem Amid der Infracampholensäure (S. 61) durch Kochen mit Salzsäure (Forster, *Soc.* **75**, 1148). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). Triklin (B., *A. ch.* [7] **18**, 231). F: 129—130° (B., *C. r.* **123**, 752; *Bl.* [3] **15**, 1197; *A. ch.* [7] **18**, 231). Leicht löslich in Alkohol und Äther (B., *Bl.* [3] **15**, 1197), sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser (B., *A. ch.* [7] **18**, 231). Löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser unzersetzt fällbar (B., *A. ch.* [7] **18**, 231). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dihydro-β-campholytalkohol (Bd. VI, S. 23), neben Dihydro-isolauronolsäureamid (B., *C. r.* **142**, 284). Wird durch alkoh. Kalilauge nur sehr schwer verseift (B., *A. ch.* [7] **18**, 231).

Nitril $C_9H_{13}N = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CN$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Amids aus dem Chlorid durch Einw. von Ammoniak (Blanc, *C. r.* **124**, 1363; *A. ch.* [7] **18**, 237). — *Darst.* Durch Einw. von PCl_5 auf das Amid (B., *A. ch.* [7] **18**, 238). — Farblose, bewegliche, durchdringend campherartig riechende Flüssigkeit (B., *C. r.* **124**, 1364). Kp_{760}: 205° (B., *C. r.* **124**, 1364; *A. ch.* [7] **18**, 238). D^{16}: 0,9127 (B., *A. ch.* [7] **18**, 238). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln (B., *C. r.* **124**, 1364). — Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 3^1-Amino-1.1.2.3-tetramethyl-cyclopentan (Syst. No. 1594) (B., *C. r.* **130**, 38). Wird durch alkoh. Kalilauge oder alkoh. Salzsäure leicht zum Amid verseift (B., *C. r.* **124**, 1364).

20. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)*** $C_9H_{14}O_2$ =
H_2C——CH / $(CH_3)_2C \cdot CH(CH_3)$ $\gt C \cdot CO_2H$.

2-Chlor-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3) (in *Soc.* **73**, 824 „Chlor-dihydro-β-camphylsäure" genannt) $C_9H_{13}O_2Cl$ = H_2C——CH / $(CH_3)_2C$—$CCl(CH_3)$ $\gt C \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. den folgenden Artikel. — *B.* Aus Sulfocamphylsäurechlorid (Syst. No. 1584) beim Erhitzen unter Abspaltung von SO_2 (Perkin, *Soc.* **73**, 824). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 105—106°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht β-Camphylsäure.

2-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3) (in *Soc.* **73**, 827; **83**, 847 „Brom-dihydro-β-camphylsäure" genannt) $C_9H_{13}O_2Br$ = H_2C——CH / $(CH_3)_2C$—$CBr(CH_3)$ $\gt C \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Perkin, *Soc.* **83**, 844, 847, 866. — *B.* Aus Sulfocamphylsäurebromid beim Erhitzen (P., *Soc.* **73**, 827). — Krystalle (aus Petroläther). F: 130—131° (P., *Soc.* **83**, 866 Anm.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (P., *Soc.* **73**, 828). — Spaltet beim Erhitzen keinen Bromwasserstoff ab (P., *Soc.* **83**, 861). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht β-Camphylsäure (P., *Soc.* **73**, 828; **83**, 866 Anm.).

2-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-äthylester (?) (in *Soc.* **83**, 861 „Brom-β-campholytsäure-äthylester" genannt) $C_{11}H_{17}O_2Br$ =
H_2C——CH / $(CH_3)_2C \cdot CBr(CH_3)$ $\gt C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Man erhitzt eine Lösung von Dibromdihydro-isolauronolsäure-äthylester (S. 27) in Eisessig zum Sieden (Perkin, *Soc.* **83**, 860). — Kp_{40}: 164—168°. — Wird durch Diäthylanilin nur partiell entbromt, durch alkoh. Kali leicht in die entsprechende Äthoxy-trimethylcyclopenten-carbonsäure (Syst. No. 1054) verwandelt.

21. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(2)*** (von Noyes, Blanchard, *Am.* **26**, 289, als Δ^5-Campholytsäure bezeichnet) $C_9H_{14}O_2$ = $HC:C(CO_2H)$ / $H_2C \cdot CH(CH_3)$ $\gt C(CH_3)_2$.
B. Aus inakt. α-Brom-[dihydro-α-campholytsäure] (S. 28) mit alkoh. Kalilauge (N., B., *Am.* **26**, 289). Man bromiert Dihydro-α-campholytsäureester und schüttelt den gebromten

Ester 10 Tage mit Barytwasser bei 40—50°; daneben entsteht eine Säure $C_9H_{16}O_3$ (N., B.; N., PATTERSON, *Am.* **27**, 426). — Nadeln (aus Ligroin). F: 90—91° (N., B.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure keine Isolauronolsäure (N., B.).

Amid $C_9H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen oder Platten (aus Ligroin). F: 90° (N., B.).

22. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(5), α-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix} HC{=\!=}C(CH_3) \\ H_2C \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \!\!>\! C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2942; BLANC, *C. r.* **131**, 805; *Bl.* [3] **25**, 80; NOYES, PATTERSON, *Am.* **27**, 428.

a) ***Linksdrehende α-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben aktiver Oxydihydrocampholytsäure (Syst. No. 1053) und Campholytolacton (Syst. No. 2460) (TIE., K., *B.* **33**, 2937) aus rechtsdrehender Amino-dihydrocampholytsäure (Syst. No. 1884) mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit (NOYES, *Am.* **16**, 503; **17**, 424; NOYES, PHILLIPS, *Am.* **24**, 290). — Fast farbloses, bei längerem Stehen schwach gelb werdendes Öl (TIE., K.). Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 240—243° (No., *Am.* **16**, 505), bei 235° bis 236° unter geringer Zersetzung (TIE., K.); Kp_{15}: 139—140°; Kp_8: 126—128° (TIE., K.). D^{17}: 1,014 (TIE., K.). $D^{13,2}$: 1,0166; D^{18}: 1,0145; $D^{27,5}$: 1,0107 (No., PH.). n_D^{17}: 1,47116 (TIE., K.). Leicht löslich in Ligroin (No., PH.). α_D: $-73°$ (l = 10 cm) (TIE., K.). $[\alpha]_D^{13,2}$: $-60,4°$; $[\alpha]_D^{18}$: $-59,6°$; $[\alpha]_D^{27,5}$: $-58,0°$ (No., PH.). Bei der Destillation unter vermindertem Druck sinkt die Drehung (No., PH.). — Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen Dioxydihydrocampholytsäure (Syst. No. 1100) und 1.1.5-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-on-(4)-carbonsäure-(2)(?) (Syst. No. 1397); bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen α.α-Dimethyl-tricarballylsäure (Bd. II, S. 827), α.α-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 676) und geringe Mengen einer Säure $C_7H_{12}O_5$ vom Schmelzpunkt 191° (TI., K.). Bei kurzem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (No., *B.* **28**, 548) oder bei mehrtägigem Stehen mit Schwefelsäure (1 : 1) bei gewöhnlicher Temp. (No., *Am.* **17**, 428) wird α-Campholytsäure in Isolauronolsäure umgelagert. Mit Brom liefert sie ein Dibromid (F: 110—114°) (No., *B.* **28**, 552), mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein rechtsdrehendes Hydrobromid (S. 28) (No., *B.* **28**, 551; *Am.* **17**, 427; No., PH., *Am.* **24**, 291). — $Zn(C_9H_{13}O_2)_2$. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Äther (No., *Am.* **16**, 506).

Eine schwach linksdrehende α-Campholytsäure $C_9H_{14}O_2$ wird erhalten, wenn man das Natriumsalz des Camphersäure-o-monoäthylesters in wäßr. Lösung elektrolysiert, das abgeschiedene Öl fraktioniert und die nach wiederholter Destillation bei 212—213° übergehende Fraktion, die im wesentlichen aus dem schwach rechtsdrehenden Äthylester (s. u.) der schwach linksdrehenden α-Campholytsäure besteht, durch Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift (WALKER, *Soc.* **63**, 496). — Farbloses Öl. Kp: 240—242°. D_4^{15}: 1,017. $[\alpha]_D$: $-5°$. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,3 \cdot 10^{-6}$. — Gibt mit Brom in CS_2 ein Dibromid (F: 110°) (S. 29). — $Ba(C_9H_{13}O_2)_2$ (bei 130°). Amorph.

Äthylester der schwach linksdrehenden α-Campholytsäure $C_{11}H_{18}O_2 = C_8H_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Farbloses Öl. Kp: 212—213°; D_4^{15}: 0,962; $[\alpha]_D^{15}$: $+5,04°$ (WALKER, *Soc.* **63**, 498). — Liefert ein öliges Dibromid (S. 29).

b) ***Inaktive α-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von inaktiver 5-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (S. 28) (aus inaktivem α-Campholacton, Syst. No. 2460) mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 147); durch Einw. von Alkalilauge auf das Hydrobromid der inaktiven α-Campholytsäure (S. 28) (dargestellt aus Isolauronolsäure und kaltgesättigter HBr), neben Isolaurolen (WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 379), Campholytolacton (Syst. No. 2460) (BLANC, *Bl.* [3] **25**, 81) und inaktive Oxydihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1053) (NOYES, BLANCHARD, *Am.* **26**, 283). Durch Reduktion von α-Camphylsäure in siedender verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **83**, 853). Neben inaktiver Oxydihydro-α-campholytsäure aus inaktiver Aminodihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1884) mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit (NOYES, PATTERSON, *Am.* **27**, 432). — Krystalle. F: 31° (No., BLANCH.), meist als farbloses Öl erhalten. $Kp_{1,4}$: 127—128° (No., BLANCH.); Kp_{45}: 162° bis 164° (P., TH.). Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 240° und geht bei langsamer Destillation zum Teil in Campholytolacton über (BLANC, *Bl.* [3] **25**, 82). Bei der Oxydation mit verd. Kaliumpermanganatlösung in der Kälte erhielt BLANC (*Bl.* [3] **25**, 82) inaktive Dioxydihydrocampholytsäure (Syst. No. 1100) und Oxydihydrocampholytsäure (Syst. No. 1053). Bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure entstehen wie bei der aktiven Säure α.α-Dimethyltricarballylsäure, α.α-Dimethyl-glutarsäure und geringe Mengen einer Säure $C_7H_{12}O_5$ vom Schmelzpunkt 190—191° (BLANC, *Bl.* [3] **25**, 83). Mit Brom in CS_2 entsteht ein Gemisch von α-Campholytsäure-dibromid und Isolauronolsäure-dibromid (No., BLANCH.). Mit rauchender Bromwasserstoffsäure wird α-Campholytsäure-hydrobromid gebildet (P., *Soc.* **83**,

854). Kurzes Erwärmen mit verd. Schwefelsäure bewirkt Umlagerung in Isolauronolsäure (P.; P., TH.).

Dimere α-Campholytsäure $C_{18}H_{28}O_4$. Eine Säure $C_{18}H_{22}O_4$ (?), die möglicherweise als dimerisierte α-Campholytsäure aufzufassen ist, s. bei α-Camphylsäure, S. 84.

Inaktiver α-Campholytsäure-methylester $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus inaktiver α-Campholytsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 147). — Öl. Kp: 200°.

Inaktives α-Campholytsäure-amid $C_9H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der inaktiven α-Campholytsäure durch Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr (BLANC, DESFONTAINES, *Bl.* [3] **31**, 383). — Blättchen (aus Wasser). F: 103°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Wasser und Petroläther.

Inaktives α-Campholytsäure-amidchlorid $C_9H_{15}NCl_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CCl_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf inaktives α-Campholytsäure-amid, neben inaktivem α-Campholytsäure-nitril (B., D., *C. r.* **138**, 696; *Bl.* [3] **31**, 381). — Schmilzt gegen 175° unter partieller Sublimation.

Inaktives α-Campholytsäure-nitril $C_9H_{13}N = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf inaktives α-Campholytsäure-amid (B., D., *C. r.* **138**, 696; *Bl.* [3] **31**, 381). — Ein noch nicht völlig rein erhaltenes Präparat zeigte Kp: 200—205°. — Liefert bei der Reduktion mittels Natrium und Alkohol das Amin $C_8H_{13}\cdot CH_2\cdot NH_2$ (Syst. No. 1595).

23. ***1.1-Dimethyl-2-methylen-cyclopentan-carbonsäure-(5) (?), Infracampholensäure*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C—C(:CH_2) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ (?). *B.* Das Nitril entsteht aus der durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2-Brom-2-nitro-camphan erhältlichen Verbindung $C_{10}H_{14}ONBr$ oder aus der aus letzterer mit konz. Salzsäure entstehenden isomeren Verbindung (Bd. V, S. 102) durch 1/2-stdg. Erhitzen mit wäßr. Natronlauge auf dem Wasserbad (FORSTER, *Soc.* **75**, 1147); es liefert bei 30-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge das Amid (F., *Soc.* **75**, 1148), das durch sehr langes (200 Stdn.) Erhitzen mit alkoh. Kalilauge zu Infracampholensäure verseift wird (F., *Soc.* **79**, 113). — Farbloses bis blaßgelbes, schwach unangenehm riechendes Öl. Kp_{758}: 239°; Kp_{34}: 145°; leicht löslich in Äther; D^{16}: 1,0146; n_D^{19}: 1,4660; optisch inaktiv (F., *Soc.* **79**, 114). — Gibt mit Brom in CS_2 Tribromdihydroinfracampholensäure (S. 29), in Chloroform Dibromdihydroinfracampholensäure (S. 29) (F., *Soc.* **79**, 114, 116). Geht beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Isolauronolsäure über (F., *Soc.* **79**, 114). — Salze: F., *Soc.* **79**, 114. — Kupfersalz. Grüne Nädelchen (aus Alkohol). — Silbersalz. Farblose Krystalle (aus Wasser). — Quecksilbersalz. Weiße Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Bleisalz. Weiße sechsseitige Blättchen (aus Wasser).

Amid $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C_5H_5(:CH_2)\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* siehe oben bei der Säure. — Nadeln (aus Petroläther oder Wasser). F: 90°; sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Petroläther, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol (FORSTER, *Soc.* **75**, 1148). — Gibt mit wäßr. Kaliumpermanganat bei ca. 0° Dioxydihydroinfracampholensäureamid (Syst. No. 1100) (F., *Soc.* **79**, 117). Addiert je 1 Molekül Brom oder HBr (F., *Soc.* **79**, 118). Leicht löslich in kalter konz. Salzsäure; beim Kochen der Lösung entstehen Isolauronolsäureamid und etwas Isolauronolsäure (F., *Soc.* **75**, 1148). Wird durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge nur sehr langsam zu Infracampholensäure verseift (F., *Soc.* **79**, 113). Mit alkal. Bromlösung entsteht ein Amin $C_8H_{13}\cdot NH_2$ (Syst. No. 1595) (F., *Soc.* **79**, 119).

Nitril $C_9H_{13}N = (CH_3)_2C_5H_5(:CH_2)\cdot CN$ (?). *B.* siehe oben bei der Säure. — Angenehm campherartig riechendes, farbloses Öl. Kp_{760}: 198—199°; D^{24}: 0,9038 (FORSTER, *Soc.* **75**, 1148). — Reduziert man das Nitril mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad, versetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure und übersättigt nach Abdestillieren des Alkohols und Ausäthern mit Kaliumhydroxyd, so erhält man α-Aminocampholen $C_8H_{13}\cdot CH_2\cdot NH_2$ (Syst. No. 1595) (BLANC, *Bl.* [3] **23**, 697). Durch 30-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge erhält man Infracampholensäureamid (F., *Soc.* **75**, 1148).

24. ***Dihydro-β-camphylsäure*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C—C(CH_3) \\ H_2C—CH \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ (?).

Brom-dihydro-β-camphylsäure (in *Soc.* **83**, 847 zur Unterscheidung von der auf S. 59 behandelten „Bromdihydro-β-camphylsäure" „Iso-brom-dihydro-β-camphylsäure" genannt) $C_9H_{13}O_2Br = \begin{matrix} (CH_3)_2C—C(CH_3) \\ H_2C—CBr \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus β-Camphylsäure und HBr in Eisessig (PERKIN, *Soc.* **83**, 847, 866). — Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 137—138°; ziemlich schwer löslich in siedendem, sehr wenig in kaltem Petroläther. —

Zerfällt beim Erhitzen unter HBr-Entwicklung und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in HBr und β-Camphylsäure. Wird durch methylalkoholisches Kali in Methoxy-dihydro-β-camphylsäure (Syst. No. 1054) verwandelt.

Dibrom-dihydro-β-camphylsäure $C_9H_{12}O_2Br_2$ = $(CH_3)_2C-C(CH_3)$ / H_2C-CBr >CBr·CO_2H (?).

B. Aus β-Camphylsäure und Brom in Eisessig oder Chloroform (P., *Soc.* **83**, 870). — Platten (aus Benzol). F: ca. 172° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge, mit Essigsäure oder mit Diäthylanilin Brom-γ-camphylsäure (S. 83).

25. ***Dihydro-α-camphylsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2C-C(CH_3)$ / $HC-CH_2$ >CH·CO_2H (?).

Dibrom-dihydro-α-camphylsäure $C_9H_{12}O_2Br_2$ = $(CH_3)_2C-C(CH_3)$ / $HC-CHBr$ >CBr·CO_2H (?).

B. Aus α-Camphylsäure und Brom in Chloroform bei 0° im Dunkeln (PERKIN, *Soc.* **83**, 843, 851). — Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 165—170° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, siedendem Petroläther, sehr wenig in kaltem Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung α-Camphylsäure. Spaltet sich beim Kochen der Eisessiglösung in HBr und Brom-α-camphylsäure (S. 84). Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt unter Bildung von CO_2, HBr, einem pfefferminzartig riechenden Öl und etwas α-Camphylsäure.

Tribrom-dihydro-α-camphylsäure $C_9H_{11}O_2Br_3$ = $(CH_3)_2C-C(CH_3)$ / $BrC-CHBr$ >CBr·CO_2H (?).

B. Aus α-Camphylsäure und Brom in Chloroform im Sonnenlicht (P., *Soc.* **83**, 843, 852). — Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 178° (Gasentw.).

26. ***„π-Norcampholensäure"*** $C_9H_{14}O_2$ = $C_8H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus dem Oxim des inaktiven Santenons (Bd. VII, S. 71) durch Kochen mit 25%iger Schwefelsäure; man verseift es durch 2-tägiges Behandeln mit alkoh. Kali (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 127). — Kp_{10}: 132—134°. D^{20}: 1,014. n_D^{20}: 1,47936.

Nitril $C_9H_{13}N$ = $C_8H_{13}\cdot CN$. *B.* siehe bei „π-Norcampholensäure". — Kp_9: 82—83°; D^{20}: 0,950; n_D^{20}: 1,47200 (S., B., *B.* **41**, 127).

27. ***Fenchocamphoceensäure*** (zur Benennung vgl. WALLACH, Terpene und Campher [Leipzig 1914], S. 541) $C_9H_{14}O_2$ = $C_8H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Erhitzen von [Dd-Fenchocamphoron]-oxim (Bd. VII, S. 72) mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **300**, 316; W., NEUMANN, *A.* **315**, 289); man verseift es durch Erhitzen mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr (W., N.). — Öl. Kp_{100}: 177—182° (W., N.). — $AgC_9H_{13}O_2$ (W., N.).

Nitril $C_9H_{13}N$ = $C_8H_{13}\cdot CN$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp: 212—215° (WALLACH, *C.* **1899** II, 1052; W., NEUMANN, *A.* **315**, 289). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Amin $C_9H_{17}N$ (Syst. No. 1595).

28. ***Tanacetogensäure*** $C_9H_{14}O_2$ s. bei Tanaceton, Bd. VII, S. 94.

6. Carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***3.5-Dimethyl-cyclohepten-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot C{=}CH\cdot CH_2$ >CH·CO_2H. *B.* Man gibt zu einer am Rückflußkühler siedenden Lösung von 2 g 3.5-Dimethyl-cycloheptadien-(1.5)-carbonsäure-(1) in 100 ccm wäßr. Sodalösung unter Einleiten von CO_2 allmählich 50 g 3%iges Natriumamalgam (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 31). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 80°. — Gibt mit HBr in Eisessig bei 100° oder beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure und etwas Eisessig das Lacton nebenstehender Formel (Syst. No. 2460).

$CH_3\cdot HC-CH_2\cdot CH-CO$ / CH_2 / $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH-O$

Amid $C_{10}H_{17}ON$ = $(CH_3)_2C_7H_9\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 167—168° (B., D., *A.* **358**, 32).

2. *α-[Cyclohexen-(1)-yl]-buttersäure* $C_{10}H_{16}O_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}>C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ oder *α-Cyclohexyliden-buttersäure* $C_{10}H_{16}O_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}>C:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters, der durch 3-stdg. Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-[α-buttersäure]-(1)-äthylester (Syst. No. **1053**) mit $KHSO_4$ auf 150° entsteht (WALLACH, CHURCHILL, RENTSCHLER, *A.* **360**, 55). — Siedet im Vakuum (14 mm ?) etwas oberhalb 150°. — Addiert in Eisessiglösung leicht HBr. Gibt bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck Propylidencyclohexan. — $AgC_{10}H_{15}O_2$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_6H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_{10}:C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{14}: 122—127° (W., CH., R., *A.* **360**, 55).

3. *α-[Cyclohexen-(1)-yl]-isobuttersäure* $C_{10}H_{16}O_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters, der durch Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-[α-isobuttersäure]-(1)-äthylester (Syst. No. 1053) mit $KHSO_4$ entsteht (WALLACH, MALLISON, *A.* **360**, 68). — Krystalle (aus Ligroin). F: 71—72°; Kp_{13}: 146—152°. — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO_2 und Isopropylidencyclohexan (Bd. V, S. 77).

4. *Carbonsäure* $C_{10}H_{16}O_2$ *der Struktur* $C<\begin{smallmatrix}C-C\\C-C-C\end{smallmatrix}>C-C<\begin{smallmatrix}C\\CO_2H\end{smallmatrix}$ (vermutlich Gemisch von Isomeren mit verschiedener Lage der Doppelbindung). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters von WALLACH, EVANS (s. u.). — Kp_{17}: 155—157° (WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 50, 51). — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke linksdrehendes 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexan (Bd. V, S. 78). — $AgC_{10}H_{15}O_2$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_9H_{15} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die unter a) und b) aufgeführten Präparate sind vermutlich Gemische der Äthylester isomerer Säuren in verschiedenem Verhältnis.

a) Präparat von Wallach, Evans. *B.* Durch Erhitzen des 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α-propionsäure]-(3)-äthylesters von W., E. (dargestellt aus Pulegon) (Syst. No. 1053) mit $KHSO_4$ (W., E., *A.* **360**, 31, 51). — Kp_{13}: 115—117°.

b) Präparat von Zelinsky, Gutt. *B.* Durch Erhitzen des 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α-propionsäure]-(3)-äthylesters von Z., G. (dargestellt aus Pulegon) mit krystallisierter Oxalsäure (Z., G., *B.* **35**, 2142). — Kp_{11}: 103—104°. D_4^{16}: 0,9487. n_D^{16}: 1,4606. $[\alpha]_D$: +48,41°. — Gibt bei längerem Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen-(2 oder 3) oder Gemisch beider (Bd. V, S. 78).

5. *4-Methoäthyl-cyclohexen-(1 oder 2)-carbonsäure-(1),* Δ^1 *oder* Δ^2*-Tetrahydrocuminsäure*[1]) $C_{10}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}>C \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2CH \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phellandral (Bd. VII, S. 77) durch freiwillige Oxydation an der Luft oder durch Oxydation mit feuchtem Silberoxyd (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1904**, S. **92**; *C.* **1904 II**, 1470; WALLACH, *A.* **340**, 14). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (SCH. & Co.; W.). — $AgC_{10}H_{15}O_2$. Flocken. Unlöslich in Wasser (SCH. & Co.).

6. *4-Methoäthyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) (?),* Δ^3*-Tetrahydrocuminsäure (?)*[1]) $C_{10}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C<\begin{smallmatrix}CH-CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot CO_2H$ (?).

1-Brom-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) (?), 1-Brom-Δ^3-tetrahydrocuminsäure (?) $C_{10}H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C<\begin{smallmatrix}CH-CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}>CBr \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus Nopinsäure (Syst. No. 1054) und überschüssigem Bromwasserstoff in Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1925). — Blätter (aus Chloroform + Ligroin). F: 175° (Gasentw.). Schwer löslich in Äther, etwas leichter in Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Mit alkoh. Kalilauge entsteht eine bei 125° schmelzende Säure (Dihydrocuminsäure ?).

7. *1-Methyl-cyclohexen-(3)-[α-propionsäure]-(4), α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-propionsäure* $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2-CH\end{smallmatrix}>C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht durch Destillation von α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-α-cyan-propionsäure (Syst. No. 967) unter vermindertem Druck; man kocht es 36 Stdn. mit 20%iger alkoh. Schwefelsäure und erhitzt das entstandene ölige Produkt noch 15 Minuten mit methyl-

[1]) Bezifferung der Cuminsäure s. bei dieser, Syst. No. 943.

alkoholischem Kali (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1973). — Kp_{20}: 154—155°. — $AgC_{10}H_{15}O_2$.

Nitril $C_{10}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Öl. Kp_{100}: 162° (HAR., HAW., P., *Soc.* **93**, 1973).

8. ***a-[4-Methyl-cyclohexyliden]-propionsäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot HC{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}C:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[a-propionsäure]-(4) (Syst. No. 1053) mit Acetanhydrid (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **365**, 270; vgl. W., EVANS, *A.* **360**, 52). — Sirupös. — Bei der langsamen Destillation im Wasserstoffstrom entsteht 1-Methyl-4-äthyliden-cyclohexan (Bd. V, S. 78). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 1-Methyl-cyclohexanon-(4).

9. ***Derivate von Carbonsäuren*** $C_{10}H_{16}O_2$ ***der Struktur*** $^{C}_{C}{>}C\ C{<}^{C-C}_{C-C}{>}C-CO_2H$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

„Bromtetrahydrocuminsäure" vom Schmelzpunkt 154—155° $C_{10}H_{15}O_2Br = C_9H_{14}Br \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt die aus l-Nopinsäure durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure erhältliche Dihydrocuminsäure (S. 85) in Eisessig mit HBr (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **71**, 470). — F: 154—155°.

„Bromtetrahydrocuminsäure" vom Schmelzpunkt 175° $C_{10}H_{15}O_2Br = C_9H_{14}Br \cdot CO_2H$ (verschieden von der unter No. 6 aufgeführten isomeren Säure vom gleichen Schmelzpunkt). *B.* Man behandelt die „Dihydrocuminsäure" aus dem „Dihydrocuminalkohol" des Gingergrasöls (S. 85) in Eisessig mit HBr (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **71**, 470). — F: 175°.

10. ***1.2.2-Trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Camphorensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $HC{<}^{CH \cdot C(CH_3)_2}_{CH_2 - CH_2}{>}C(CH_3) \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **81**, 20. — *B.* Bei allmählichem Eintragen von 500 g Natriumamalgam (mit 4% Natrium) in ein kochendes Gemisch aus 50 g Bromcamphorensäure (s. u.) und 200 ccm Wasser (FORSTER, *Soc.* **69**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Sublimierbar. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser, sehr leicht in organischen Mitteln. $[a]_D^{18}$: +179,4° (1,1840 g in 25 ccm Chloroform). — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung eines Lactons $C_{10}H_{16}O_2$ („Campholid") (Syst. No. 2460). Bei Einw. von Brom in Chloroform entsteht ein Lacton $C_{10}H_{15}O_2Br$ vom Schmelzpunkt 62° („β-Bromcampholid") (Syst. No. 2460). — $NaC_{10}H_{15}O_2$. Nadeln (aus Essigester). Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Camphorensäure mit Methylalkohol und HCl (F., *Soc.* **69**, 53). Aus camphorensaurem Natrium durch Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol (F.). — Öl. $Kp_{767,5}$: 215°.

Anhydrid $C_{20}H_{30}O_3 = [(CH_3)_3C_6H_6 \cdot CO-]_2O$. *B.* Man vermischt 5 g Camphorensäure mit 7,5 g PCl_5 und gießt die erhaltene Flüssigkeit auf gepulvertes Ammoniumcarbonat (F., *Soc.* **69**, 53). — Tafeln (aus Alkohol). F: 84—85°. Unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in organischen Mitteln. — Beständig gegen alkoh. Kalilauge.

4-Brom-1.2.2-trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Bromcamphorensäure $C_{10}H_{15}O_2Br = BrC{<}^{CH \cdot C(CH_3)_2}_{CH_2 - CH_2}{>}C(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **81**, 20. — *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen von a.a'-Dibrom-d-campher mit Silbernitrat, Silberacetat oder Silberoxyd in Eisessig oder Alkohol (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 1134). Aus dem „Dibromcampholid" (Syst. No. 2460), das neben anderen Produkten durch Einw. von stärkster rauchender Salpetersäure auf a.a'-Dibrom-d-campher entsteht, durch Erhitzen mit Zinkstaub, Alkohol und konz. wäßr. Ammoniak oder durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig (FORSTER, *Soc.* **69**, 46). — Sechsseitige Tafeln (aus kaltem Alkohol). F: 159°; flüchtig mit Wasserdämpfen, sublimierbar (F.). Unlöslich in kaltem, schwer in siedendem Wasser, leicht in organischen Mitteln (F.). $[a]_D^{11}$: +144,1° (1,0060 g in 25 ccm Chloroform); $[a]_D^{15}$: +161,3° (0,7850 g in 25 ccm Benzol). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung bei ca. 0° entsteht Homocamphoronsäure (Bd. II, S. 842) (F.; LA., *Soc.* **75**, 1137). Reduktion mit Natriumamalgam führt zu Camphorensäure (F.). Beständig gegen siedende wäßr. oder alkoh. Natronlauge (F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Umlagerung in „a-Bromcampholid" (F: 93—94°) (Syst. No. 2460) (F.). — $AgC_{10}H_{14}O_2Br$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und heißem Alkohol (F.). — $Ba(C_{10}H_{14}O_2Br)_2 + 2H_2O$. Blättchen (F.). — $Zn(C_{10}H_{14}O_2Br)_2 + C_{10}H_{15}O_2Br$. Nädelchen (aus Aceton). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol (F.).

Methylester $C_{11}H_{17}O_2Br = (CH_3)_3C_6H_5Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Bromcamphorensäure mit Natriummethylat und Methyljodid in Methylalkohol (FORSTER, *Soc.* **69**, 48). — Campherartig riechendes Öl. $Kp_{767,5}$: 255°. Flüchtig mit Dampf.

11. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(2), β-Cyclogeraniumsäure*** (von MERLING, WELDE, *A.* **366**, 120, als Δ^1-Cyclogeraniumsäure bezeichnet) $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-C(CH_3)\\CH_2 \cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>C \cdot CO_2H$ (s. auch No. 13). Zur Konstitution vgl. TIEMANN, *B.* **33**, 3708. — *B.* Entsteht neben α-Cyclogeraniumsäure (s. u.) durch mehrtägiges Digerieren der Geraniumsäure (Bd. II, S. 491) mit 65—70%iger Schwefelsäure unterhalb 0°, in etwas größerer Menge durch Eintragen der Geraniumsäure in 4 Tle. konz. Schwefelsäure unter 0°, langsames Erwärmen der Mischung auf 50° und Eingießen in Wasser (T., *B.* **33**, 3712). Durch Oxydation von β-Cyclocitral (Bd. VII, S. 87) an der Luft oder mit $KMnO_4$ (T., *B.* **33**, 3723). — Prismen oder Tafeln (aus Ligroin). F: 93—94°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln (T.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 186° (Syst. No. 1054) und eine Ketosäure $C_9H_{12}O_3$ (s. u.) (T.). Läßt sich durch Überführung in das entsprechende Diphenylamidin, Reduktion desselben mit Natrium und Alkohol zum Cyclocitrylidendianilin $(CH_3)_3C_6H_6 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$ und Spaltung des letzteren mit verd. heißen Mineralsäuren in β-Cyclocitral umwandeln (M., *B.* **41**, 2064, 2066). — Toxische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **46**, 273.

Oxocarbonsäure $C_9H_{12}O_3$. *B.* Durch Oxydation von β-Cyclogeraniumsäure mit Permanganat neben einer Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ (F: 186°) (Syst. No. 1054) (TIEMANN, *B.* **33**, 3724). — Krystalle (aus Wasser). F: 189°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Essigester und heißem Wasser. — Das Semicarbazon schmilzt bei 240°.

12. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2), α-Cyclogeraniumsäure*** (von TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2725, ursprünglich als Isogeraniumsäure, von MERLING, WELDE, *A.* **366**, 120, als Δ^2-Cyclogeraniumsäure bezeichnet) $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH=C(CH_3)\\CH_2 \cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CH \cdot CO_2H$ (s. auch No. 13). Zur Konstitution vgl. TIEMANN, *B.* **33**, 3708. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei 2—3-tägigem Digerieren von Geraniumsäure (Bd. II, S. 491) mit 65—70%iger Schwefelsäure unter 0° (T., SEMMLER, *B.* **26**, 2725; HAARMANN & REIMER, D. R. P. 75062; *Frdl.* **3**, 891; T., *B.* **33**, 3705, 3712). Aus β-Oxy-α.β-dihydrogeraniumsäure (Bd. III, S. 384) mit 70%iger Schwefelsäure (T., *B.* **31**, 827). — Nadeln (aus Ligroin). F: 106° (T., *B.* **31**, 828). Kp_{11}: 138°; auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar (T., SE.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T., SE.). — Eine eiskalte Lösung von 6,7 g α-Cyclogeraniumsäure und 1,6 g Natriumhydroxyd liefert bei der Oxydation mit 4,2 g $KMnO_4$ in 200 g Wasser Dioxydihydrocyclogeraniumsäure (Syst. No. 1100), außerdem Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure (Syst. No. 1397) und Isogeronsäure (Bd. III, S. 716) (TIEMANN, *B.* **33**, 3713). Durch stärkere Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen neben Oxalsäure α.α-Dimethyl-glutarsäure und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (T., SCHMIDT, *B.* **31**, 885). α-Cyclogeraniumsäure liefert nach Überführung in das entsprechende Diphenylamidin, Reduktion zum Cyclocitrylidendianilin mit Natrium und Alkohol und Spaltung des letzteren durch kalte verdünnte Mineralsäuren ein Gemisch von α- und β-Cyclocitral (Bd. VII, S. 87) (MERLING, *B.* **41**, 2064, 2066). — Toxische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **46**, 273. — $AgC_{10}H_{15}O_2$ (T., SE.).

13. ***Derivate von α- und von β-Cyclogeraniumsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H_6 \cdot CO_2H$ (s. auch No. 11 u. No. 12).

Cyclogeraniumsäureamide[1]), „Isogeraniumsäureamide" $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von Cyclogeraniumsäurenitril (aus Geraniumsäurenitril und 65—70%iger Schwefelsäure unter gelinder Erwärmung bereitet) mit alkoh. Kali auf 170° erhielten BARBIER, BOUVEAULT (*Bl.* [3] **15**, 1003) zwei Amide (F: 121° und 202°), die man durch fraktionierte Krystallisation aus Äther und Benzol trennt. TIEMANN, SCHMIDT (*B.* **31**, 889) erhielten aus Cyclogeraniumsäurenitril durch tagelanges Erhitzen mit wäßr. Kali auf 150° zu 30—40% der Theorie das bei 202° schmelzende Amid.

Cyclogeraniumsäureamid vom Schmelzpunkt 121°. Krystalle; Kp_{10}: 208°; sehr leicht löslich in Äther und Benzol (BA., BOU.).

Cyclogeraniumsäureamid vom Schmelzpunkt 202°. Sublimiert sehr leicht, unter 10 mm Druck bei 165°; sehr wenig löslich in Äther und Benzol (BA., BOU.).

Cyclogeraniumsäurenitril „Isogeraniumsäurenitril" $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_6H_6 \cdot CN$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von α- und β-Cyclogeraniumsäure-nitril (vgl. TIEMANN,

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] beweist BOUVEAULT (*Bl.* [4] **7**, 351, 354), daß das bei 121° schmelzende Amid α-Cyclogeraniumsäureamid, das bei 202° schmelzende Amid also wahrscheinlich β-Cyclogeraniumsäureamid ist.

SCHMIDT, *B.* **31**, 890). — *B.* Durch Schütteln von Geraniumsäurenitril (Bd. II, S. 492) mit 70%iger Schwefelsäure und nachfolgendes gelindes Erwärmen (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2727; T., SCHMIDT, *B.* **31**, 886; HAARMANN & REIMER, D. R. P. 75062; *Frdl.* **3**, 891; BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **15**, 1002). — Öl. Kp_{10}: ca. 90° (T., SCH.), 97° (BA., BOU.). D^{20}: 0,9208; n_D^{20}: 1,4734 (T., SE.). — Bei der Oxydation durch Chromsäure entstehen α.α-Dimethyl-bernsteinsäure, α.α-Dimethyl-glutarsäure und wenig Aceton, HCN und Oxydihydrocyclogeraniumsäurenitril $C_{10}H_{17}ON$ (Syst. No. 1053) (BA., BOU.). Letztere Verbindung entsteht auch beim Erwärmen mit mäßig konz. Schwefelsäure (BA., BOU.). Cyclogeraniumsäurenitril ist durch wäßr. Alkali nur schwer verseifbar (T., SE.). Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 170° entstehen zwei isomere Cyclogeraniumsäureamide (S. 65) (BA., BOU.).

14. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2)*** (von MERLING, WELDE, *A.* **366**, 120, als Δ^3-Cyclogeraniumsäure bezeichnet) $C_{10}H_{16}O_2$ = $HC{<}{}^{CH\cdot CH(CH_3)}_{CH_2-C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CO_2H$. Ist in zwei diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure (Syst. No. 1053) beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure oder beim Destillieren über $KHSO_4$ im Vakuum (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 174). Der Äthylester entsteht neben dem Diastereoisomeren und anderen Produkten durch Destillation von trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäureester über $KHSO_4$ bei 100—150 mm (M., W., *A.* **366**, 170). — Krystalle. F: 75—76° (M., W.). — Läßt sich durch Überführung in das zugehörige Diphenylamidin, Reduktion dieses Amidins zu Pseudocyclocitrylidendianilin $(CH_3)_3C_6H_6\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)_2$ und Spaltung dieses letzteren in Pseudocyclocitral (Δ^3-Cyclocitral) (Bd. VII, S. 88) überführen (M., *B.* **41**, 2066).

b) Hochschmelzende Form. *B.* des Äthylesters s. o. — F: 83—84° (M., *B.* **41**, 2066).

c) Präparat aus rohem 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester. Wahrscheinlich Gemisch der unter a) und b) aufgeführten Formen. — *B.* Aus roher 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2) (Gemisch von Diastereoisomeren) durch Destillation mit $KHSO_4$ im Vakuum (Höchster Farbw., D. R. P. 148206; *C.* **1904** I, 485; MERLING, WELDE, *A.* **366**, 213). Man behandelt rohen 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Gemisch von Stereoisomeren) mit PCl_3 und Chinolin, destilliert den entstandenen Phosphorigsäureester im Vakuum und verseift den so entstandenen Trimethylcyclohexencarbonsäureester mit alkoh. Kalilauge (H. F., D. R. P. 148206). — Sirup. Kp_{15}: 140—142° (H. F.; M., W.). — Das Calciumsalz gibt beim Destillieren mit Calciumformiat unter vermindertem Druck Pseudocyclocitral $C_{10}H_{16}O$ (H. F., D. R. P. 164505; *C.* **1905** II, 1749).

1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (wahrscheinlich Gemisch von Diastereoisomeren). *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner neben anderen Produkten durch Einw. von salpetriger Säure auf trans-5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1884) (SKITA, *B.* **40**, 4180). — Öl. Kp_{13}: 95—98° (Höchster Farbw., D. R. P. 148206; *C.* **1904** I, 485); Kp_8: 87—88° (SK.). Flüchtig mit Wasserdampf (SK.).

15. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(5)-carbonsäure-(2)*** (von MERLING, WELDE, *A.* **366**, 120, als Δ^4-Cyclogeraniumsäure bezeichnet) $C_{10}H_{16}O_2$ = $HC{<}{}^{CH_2\cdot CH(CH_3)}_{CH-C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäure-(2) (S. 85) durch Einw. von Natrium auf die alkoh.-alkal. Lösung (M., D. R. P. 175587; *C.* **1906** II, 1694). Daneben entstehen Δ^2- und Δ^3-Cyclogeraniumsäure (M., W., *A.* **366**, 129). — Prismen (aus Essigester oder Ligroin). F: 102—102,5° (M.). Kp_6: 123,5° (M.). In Alkohol, Äther, Benzol und Aceton leicht löslich (M.). — Die Lösung in Soda entfärbt Permanganat in der Kälte (M.). Addiert 2 Atome Brom; das Bromadditionsprodukt spaltet bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Bromwasserstoff ab (M.).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und Äthyljodid in siedender alkoh. Lösung (M., D. R. P. 175587; *C.* **1906** II, 1694). Aus 5-Chlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester mit Natrium und Alkohol. — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp_6: 94°.

16. ***Cyclogeraniolencarbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, wahrscheinlich Gemisch von ***1.1.5-Trimethyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(3)*** $H_2C{<}{}^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{C(CH_3)_2-CH}{>}C\cdot CO_2H$ und ***1.1.5-Trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3)*** $H_2C{<}{}^{CH(CH_3)\cdot CH}_{C(CH_3)_2\cdot CH_2}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht, gemischt mit etwas Nitril, durch Destillation des 1.1.5-Trimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(3)-amids vom Schmelzpunkt 196° (Syst. No. 1053) mit $KHSO_4$ im Vakuum; man verseift es durch Kochen mit konz. alkoh. Kali (Höchster Farbw., D. R. P.

141699; *C.* **1903** I, 1244). — Prismen oder Nadeln (aus Benzol). F: gegen 140°; Kp_{16}: 154°; in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin leicht löslich (H. F., D. R. P. 141699). — Das Calciumsalz gibt bei der trocknen Destillation mit Calciumformiat den Cyclogeraniolenaldehyd vom Kp_{10}: 87—88° (Bd. VII, S. 88) (H. F., D. R. P. 142139; *C.* **1903 II**, 78).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* siehe S. 66 bei der Säure. — Nadeln (aus Benzol). Kp_{11}: 168° (H. F., D. R. P. 141699; *C.* **1903** I, 1244).

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_6H_6 \cdot CN$. *B.* siehe S. 66 bei der Säure. — Öl. Kp_{14}: 117°; Kp_{760}: 220—221° (H. F., D. R. P. 141699; *C.* **1903** I, 1244).

17. ***1-Methyl-cyclopenten-(1 oder 5)-[α-isobuttersäure]-(3), α-[3-Methyl-cyclopenten-(2 oder 3)-yl]-isobuttersäure, α-Fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ =

$$\begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ CH_3\cdot C{=}CH \end{matrix}\!\!>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H \text{ oder } \begin{matrix} HC-CH_2 \\ CH_3\cdot C-CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H.$$

a) ***Rechtsdrehende α-Fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht neben wenig Nitril der β-Fencholensäure beim Erhitzen von [d-Fenchon]-oxim (Bd. VII, S. 98) mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure; erhitzt man das Gemisch der Nitrile mit alkoh. Kalilauge, so wird das β-Nitril zu β-Fencholensäure verseift, das α-Nitril aber nur in α-Fencholensäureamid verwandelt; aus diesem gewinnt man durch sehr lange fortgesetzte Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge reine α-Fencholensäure (COCKBURN, *Soc.* **75**, 501, 506; vgl. WALLACH, *A.* **259**, 329; WA., v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 278). Neben dem Lacton der Oxydihydro-α-fencholensäure (Syst. No. 2460) durch Kochen von Oxydihydro-α-fencholensäure (Syst. No. 1053) mit 25 %iger Schwefelsäure (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **42**, 2702). — Dickes, farbloses Öl. Kp: 254—256° (geringe Zers.); Kp_{12}: 136—138°; D^{16}: 1,0069; $[\alpha]_D$: + 30,73° (C.). — Oxydation mittels Ozons: SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 437. Bei Einw. von frisch bereiteter überschüssiger Natriumhypobromitlösung in alkal. Lösung entsteht ein Lacton $C_{10}H_{15}O_2Br$ (Syst. No. 2460) (WA., v. WE., *A.* **315**, 279). Durch Lösen von α-Fencholensäure in konz. Schwefelsäure wird das Lacton der Oxydihydro-α-fencholensäure (Syst. No. 2460) gebildet (S., *B.* **39**, 2853; S., BA.; BL., Z.). Beim Schütteln mit rauchender Salzsäure entsteht α-Fencholensäure-hydrochlorid (S. 31) (WA., *A.* **269**, 335; BL., Z.). — $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2 + 4 H_2O$. Krystallinisch (C.).

Amid $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen des Gemisches von α- und β-Fencholensäure-nitril (s. o. bei der Säure) mit alkoh. Kali (WALLACH, *A.* **259**, 330; vgl. COCKBURN, *Soc.* **75**, 502). Durch Erhitzen von γ-fencholensaurem Ammonium (S. 73) auf ca. 180° in geschlossenem Gefäß (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 435). — Blättchen (aus Alkohol). F: 113—114°; leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in siedendem Wasser (W., *A.* **259**, 330). $[\alpha]_D$: + 28,82° (in Alkohol) (W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 549). — Durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol entstehen Isofencholenalkohol (Bd. VI, S. 66), α-Fencholensäure und α-Fencholenamin (Syst. No. 1595) (W., *A.* **284**, 336). Beim Erwärmen mit P_2O_5 entsteht α-Fenchonitril (W., *A.* **284**, 334). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht das Lactam der Amino-dihydro-α-fencholensäure (Syst. No. 3180) (W., *A.* **269**, 332; vgl. MAHLA, *B.* **34**, 3782). α-Fencholensäure-amid addiert leicht Halogenwasserstoff (W., *A.* **300**, 308).

Nitril, rechtsdrehendes α-Fenchonitril $C_{10}H_{15}N = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus [d-Fenchon]-oxim s. o. bei der Säure. Entsteht auch aus α-Fencholensäure-amid durch Erwärmen mit P_2O_5 (WALLACH, *A.* **284**, 334; COCKBURN, *Soc.* **75**, 505). — Flüssig. Kp: 211—212°; $D^{15,8}$: 0,9136; $[\alpha]_D$: + 28,98° (in Alkohol) (C.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und wasserhaltigem Alkohol α-Fencholenamin (Syst. No. 1595) und Oxydihydro-α-fencholenamin $C_{10}H_{21}ON$ (Syst. No. 1823) (WALLACH, JENCKEL, *A.* **269**, 369; W., *A.* **300**, 310).

b) ***Linksdrehende α-Fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man kocht [l-Fenchon]-oxim mit verd. Schwefelsäure und kocht das entstandene Nitril mehrere Tage lang mit alkoh. Kali (WALLACH, *A.* **272**, 105). — F: 114—115°.

c) ***Inaktive α-Fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Vermischen der beiden aktiven Formen (W., *A.* **272**, 108). — F: 98—99°.

18. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(1), β-Fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C:C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B. und Darst.* Das aus [d-Fenchon]-oxim durch Erhitzen mit verd. Mineralsäure entstehende Gemisch von α- und β-Fencholen-

säure-nitril wird mit alkoh. Kalilauge $2^1/_2$ Tage gekocht; es ist dann nur das β-Fencholensäure-nitril zur Säure verseift, während das α-Nitril in α-Fencholensäure-amid verwandelt ist (COCKBURN, *Soc.* **75**, 503). — Krystalle (aus Petroläther). F: 72—73°; Kp_{12}: 140,5—141,5°; Kp_{760}: 259—260°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Eisessig; $[\alpha]_D$: + 19,64° (in Alkohol) (C.). — Mehrstündige Einw. von Ozon auf die Lösung in Benzol bei Gegenwart von Wasser führt zu 1-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1284) (SEMMLER, BARTELT, *B.* **39**, 3961). Mit frisch bereiteter überschüssiger Natriumhypobromitlösung in alkal. Lösung entsteht ein Lacton $C_{10}H_{15}O_2Br$ (Syst. No. 2460) (WALLACH, v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 278). β-Fencholensäure reagiert nicht mit Bromwasserstoff; bei Einw. von Brom in Petroläther entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{10}H_{17}O_2Br$ (Nadeln; F: 80—81°; unlöslich in Natronlauge) (C., *Soc.* **75**, 506). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure wird das Lacton der Oxydihydro-β-fencholensäure (Syst. No. 2460) gebildet (SEMMLER, *B.* **39**, 2855). — $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Hellgrüne Schuppen. Schwer löslich in Wasser (C.). — $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2 + 3 H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in heißem, mäßig löslich in kaltem Wasser und Alkohol (C.). — $Ba(C_{10}H_{15}O_2)_2 + 7 H_2O$. Blätter. Schwerer löslich als das Calciumsalz (C.).

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der β-Fencholensäure und Methyljodid (SEMMLER, BARTELT, *B.* **39**, 3961). — Kp_{10}: 97—99°. D^{22}: 0,9608. n_D^{22}: 1,46459. — Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht β-Fencholen-alkohol (Bd. VI, S. 66).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *Darst.* Man erhitzt das Ammoniumsalz der β-Fencholensäure 5 Stdn. lang im geschlossenen Rohr auf 180° (COCKBURN, *Soc.* **75**, 505). — Nadeln (aus Petroläther und Alkohol). F: 86,5—87,5° (C.), 85—86° (WALLACH, *C.* **1899** II, 1053; WA., v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 278). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in warmem, fast unlöslich in kaltem Petroläther (C.).

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid mit P_2O_5 bei 60° (COCKBURN, *Soc.* **75**, 505). Beim Kochen von [d-Fenchon]-oxim mit Kaliumdisulfatlösung (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 547). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 217—219°; $D^{15,8}$: 0,9203; $[\alpha]_D$: + 43,66° (in Alkohol) (C.).

19. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(2), Pulegensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C[:C(CH_3)_2] \\ H_2C\text{——}CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **327**, 150. — *B.* Neben anderen Produkten (BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 308) durch Kochen von Pulegondibromid (Bd. VII, S. 45) mit überschüssigem methylalkoholischem Natriummethylat (WALLACH, *A.* **289**, 350; W., MEYER, COLLMANN, *A.* **327**, 125). — Flüssig. Kp_{13}: 150—155° (fast unzersetzt); D^{19}: 1,007; n_D^{19}: 1,48071 (W., *A.* **289**, 350). — Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (W., *A.* **289**, 353) am besten im Wasserstoffstrom auf 180—200° (W., C., THEDE, *A.* **327**, 131) entsteht Pulegen (Bd. V, S. 80). Durch Oxydation mit CrO_3 und verd. Schwefelsäure (W., *A.* **289**, 355) oder mit $KMnO_4$ in kalter alkal. Lösung (W., *A.* **289**, 354; **300**, 264) erhält man das Oxylacton der Formel I (Syst. No. 2507).

$$\text{I. } \begin{matrix} H_2C\text{————}C(OH)\text{——}C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH(CH_3)-CH-CO-O \end{matrix} \qquad \text{II. } \begin{matrix} H_2C\text{————}CH\text{———}C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH(CH_3)-CH-CO-O \end{matrix}$$

Kaliumhypobromitlösung wirkt unter Bildung eines bromhaltigen Lactons ein, das beim Kochen mit überschüssiger Natriummethylatlösung in Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 2461) übergeht (W., *A.* **300**, 262). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird das Lacton der Formel II (Syst. No. 2460) gebildet (BOU., TÉ.; W., M., C.). Mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff entsteht Hydrochlorpulegensäure-methylester (S. 33) (W., *A.* **289**, 352). Erhitzen mit Anilin oder p-Toluidin über 200° führt zur Bildung von Pulegen (BOU., TÉ.). — $AgC_{10}H_{15}O_2$ (W., *A.* **289**, 351).

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Hydrochlorpulegensäure-methylester (S. 33) mit methylalkoholischem Natriummethylat (WALLACH, *A.* **300**, 260). — *Darst.* Man löst 50 g Pulegensäure in 250 ccm Methylalkohol, trägt allmählich 20 ccm konz. Schwefelsäure ein, läßt einen Tag stehen und kocht dann 2—3 Stdn. am Rückflußkühler (W., MEYER, COLLMANN, *A.* **327**, 126). — Flüssig. Kp_{30}: 114—115°; D^{20}: 0,97; n_D^{20}: 1,4665 (W., M., C.). — Ist sehr schwer verseifbar; wird von 1%igem Permanganat in der Kälte zu Dioxydihydropulegensäure-methylester $C_{11}H_{20}O_4$ (Syst. No. 1100) oxydiert (W., M., C.).

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus Pulegensäure und PCl_3 (W., M., C., *A.* **327**, 128).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von pulegensaurem Ammonium unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat auf 185° im geschlossenen

Rohr (W., *A.* **289**, 351). Aus Pulegensäurechlorid und konz. wäßr. Ammoniak (W., M., C., *A.* **327**, 128). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 121—122° (W.). Leicht löslich in Äther und Alkohol (W.).

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Pulegensäureamid mit 30 g P_2O_5 (WALLACH, *A.* **289**, 351). — Flüssig. Kp: 218—220°. D: 0,8935. n_D^{22}: 1,47047. — Bei der Reduktion mit Natrium und Methylalkohol entsteht eine Base, die ein bei 97—99° schmelzendes Carbamid liefert.

20. ***β-Pulegensäure, Isopulegensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Hydrochlorpulegensäure-methylester (S. 33) mit methylalkoholischem Natriummethylat (WALLACH, *C.* **1898** I, 574; *A.* **300**, 261). — Kp_{15}: 145—147°; Kp: 256—260° (geringe Zers.). D^{21}: 0,9955. n_D^{21}: 1,47517.

Amid $C_{10}H_{17}ON = C_9H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus stark verd. Methylalkohol). F: 152° (WALLACH, *C.* **1898** I, 574; *A.* **300**, 261).

21. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(3), [2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-essigsäure, β-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 =$

$$\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 & \\ | & \rangle C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3) & \end{matrix}$$

Zur Konstitution vgl. BLANC, *Bl.* [3] **19**, 357; BOUVEAULT, *Bl.* [3] **19**, 565; BREDT, *A.* **314**, 392. — *B.* Durch Verseifen des Amids (S. 70) (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 842; TIEMANN, *B.* **28**, 2169; **30**, 246) oder des Nitrils (S. 70) (TIE., *B.* **28**, 2169; **30**, 246) mit alkoh. Kalilauge. Neben dem Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (Dihydrocampholenolacton) (Syst. No. 2460) durch Erhitzen von Oxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 1053) für sich oder mit Mineralsäuren (TIE., *B.* **30**, 409). Wird neben Dihydrocampholenolacton und anscheinend auch α-Campholensäure erhalten, wenn man α.β-Dibromcampher mit Natriumamalgam und verd. Alkohol unter Zusatz von Äther reduziert und das entstandene Öl destilliert (KACHLER, SPITZER, *M.* **3**, 216; *B.* **17**, 2400; TIE., *B.* **29**, 3010). — *Darst.* Man erhitzt das Amid mit 1 Tl. Kaliumhydroxyd in 2 Tln. 95%igem Alkohol unter Rückfluß, neutralisiert mit Salzsäure, verdampft den Alkohol, äthert aus, säuert wieder an, nimmt die freie Säure in Äther auf und erhitzt den Ätherextrakt nach Verdampfen des Äthers auf 100°, um beigemengte Oxydihydro-β-campholensäure in Lacton zu verwandeln; dann nimmt man die Säure in Dicarbonatlösung auf, säuert an, äthert aus und reinigt durch Vakuumdestillation (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 842). Zur Trennung von beigemengter Oxydihydro-β-campholensäure kann man das auf dem Wasserbad erhitzte Gemisch auch in äther. Lösung mit Ammoniak behandeln, wobei sich β-campholensaures Ammonium in Krystallen abscheidet, während Dihydrocampholenolacton in Lösung bleibt (TIE., *B.* **30**, 246).

Farb- und geruchlose Nadeln. F: 52° (TIE., *B.* **28**, 2170; **30**, 246), 53,5° (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 842). Kp: 245° (TIE., *B.* **28**, 2170; **30**, 246); Kp: 247—248°; Kp_{120}: 185°; Kp_{20}: gegen 147° (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 842). $D_4^{78,6}$: 0,9413 (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **4**, 51). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in organischen Mitteln (TIE., *B.* **30**, 246). $n_\alpha^{78,6}$: 1,44589 (EI.). Optisch inaktiv (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 844; TIE., *B.* **28**, 2170; **30**, 246). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1364,2 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] **7**, 40). Neutralisationswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [7] **7**, 51. — β-Campholensäure spaltet bei längerem Kochen, besonders unter Zusatz von etwas Natrium oder Natriumhydroxyd, CO_2 ab unter Bildung von Campholen (Bd. V, S. 81) (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 844; TIE., *B.* **28**, 2185; **30**, 594; vgl. THIEL, *B.* **26**, 923). Durch Oxydation des Natriumsalzes in eiskalter wäßr. Lösung mit 3%iger wäßr. Kaliumpermanganatlösung erhält man Dioxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 1100), geringe Mengen Campholonsäure (S. 70) und als Hauptprodukt eine sirupöse Säure, die bei der Destillation für sich oder mit Wasserdampf unter Abspaltung von CO_2 und H_2O in Isocampherphoron (Bd. VII, S. 65) übergeht (TIE., *B.* **30**, 247). Bei mehrtägigem Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,27) entstehen Isocamphoronsäure (Bd. II, S. 835), α.α-Dimethyl-glutarsäure, α.α-Dimethyl-bernsteinsäure, Isobuttersäure und Essigsäure (BÉ., *C. r.* **121**, 214, 465; TIE., *B.* **30**, 258). Oxydation mit überschüssigem Chromsäuregemisch ergibt neben anderen Produkten γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure und α.α-Dimethyl-glutarsäure (TIE., *B.* **30**, 260). Mit alkal. Bromlösung entsteht unter Abspaltung von $CHBr_3$ bezw. CBr_4 dasselbe bei 175° schmelzende Lacton wie aus Isocampherphoron (Bd. VII, S. 65) (TIE., *B.* **30**, 415). Brom reagiert in Chloroformlösung unter HBr-Entwicklung und Bildung des Lactons der Bromoxydihydro-β-campholensäure (Bromdihydrocampholenolacton) (Syst. No. 2460) (TIE., *B.* **30**, 414). Beim Erhitzen mit trocknem Brom im geschlossenen Rohr entsteht 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure (Syst. No. 943) (GUERBET, BÉHAL, *C. r.* **122**, 1494). Addiert in Petrolätherlösung 1 Mol. HI; das Hydrojodid (Krystalle, F: 66°) liefert an feuchter Luft oder beim Behandeln mit Wasser Oxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 1053) (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 843). Leitet man Stickstoffdioxyd auf β-Campholensäure, bis 1 Mol. NO_2 absorbiert ist, und behandelt das Produkt mit Kaliumdicarbonatlösung,

so erhält man das Lacton der Nitrosooxydihydro-β-campholensäure (Nitrosodihydrocampholenolacton) (Syst. No. 2460); läßt man dagegen die Einw. des NO_2 unter Kühlung bis zur Absorption von $1^1/_2$ Mol. vor sich gehen und überläßt dann das Produkt der Selbsterwärmung, so entsteht unter lebhafter Gasentwicklung das Lacton der Nitrooxydihydro-β-campholensäure (Nitrodihydrocampholenolacton) (Syst. No. 2460) (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **15**, 25). β-Campholensäure geht beim Erwärmen mit Säuren rasch in das Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (Dihydrocampholenolacton) über (TIE., *B.* **28**, 2170). Letzteres entsteht quantitativ durch kurzes Aufkochen mit konz. Jodwasserstoffsäure (TIE., *B.* **30**, 405). Mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge entstehen auch bei langem Kochen nur sehr geringe Mengen von Oxydihydro-β-campholensäure (TIE., *B.* **30**, 405). — Ammoniumsalz. Prismen; F: 130° (TIE., *B.* **30**, 247). — $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Nädelchen (aus Alkohol mit Wasser); leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (TIE., *B.* **30**, 247).

Campholonsäure $C_{10}H_{16}O_3$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Oxydation von β-campholensaurem Natrium in eiskalter wäßr. Lösung mit $3^0/_0$iger wäßr. Kaliumpermanganatlösung (TIEMANN, *B.* **30**, 252). — Öl. — Liefert bei Einw. von H_2SO_4 ein nach Campherphoron riechendes Keton. — Natriumsalz. Krystalle.

Campholonsäuresemicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3$. Krystalle (aus Alkohol); F: 224° (TIEMANN, *B.* **30**, 252).

β-Campholensäure-methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid in Gegenwart von Äther führt bei Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure zu Dimethyl-β-campholenol (Bd. VI, S. 94), bei Zersetzung des Reaktionsproduktes mit einem geringen Überschuß von Essigsäureanhydrid zu Dimethyl-β-campholenol-acetat (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 461).

β-Campholensäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von β-Campholensäure (TIEMANN, *B.* **30**, 247) oder von α-Campholensäure (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 843). — Farbloses, obstartig riechendes Öl. Kp: 222—225° (TIE.); Kp: gegen 221°; D°: 0,9491 (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 843). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol β-Campholenalkohol (Bd. VI, S. 67) (BÉ., *C. r.* **138**, 280; *Bl.* [3] **31**, 179).

β-Campholensäure-amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von β-campholensaurem Ammonium im geschlossenen Rohr über 200° (TIEMANN, *B.* **28**, 1083, 2168; **30**, 245). Durch 2-stdg. Erhitzen des β-Campholensäurenitrils mit $30^0/_0$iger alkoh. Kalilauge (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 837; TIE., *B.* **30**, 245). Aus α-Campholensäure-amid durch Einw. konz. Mineralsäuren (TIE., *B.* **28**, 2168) oder durch Erhitzen in alkoh. Lösung mit Salzsäure (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 838). Bei längerem Erhitzen des Lactams der Aminodihydro-β-campholensäure $\begin{matrix} H_2C—CH_2—CH—CH_2—CO \\ (CH_3)_2C————C(CH_3)——NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3180) mit starken wäßr. Alkalien (TIE., *B.* **30**, 329). Aus Isoaminocampher (Syst. No. 1873), indem man die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes allmählich nicht ganz bis zum Sieden erhitzt (TIE., *B.* **28**, 1083; **30**, 326). — Lange, farblose, am Sonnenlicht rasch gelb werdende Nadeln (aus Wasser oder aus Benzol mit Ligroin). F: 86° (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 838; TIE., *B.* **28**, 1083). Fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser (TIE., *B.* **30**, 245), schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 838). Optisch inaktiv (TIE., *B.* **30**, 245). — Liefert bei Einw. starker Mineralsäuren Isoaminocampher (TIE., *B.* **28**, 2168). Mit Kaliumhypobromit entsteht β-Aminocampholen $C_9H_{17}N$ (Syst. No. 1595) (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 107; *Bl.* [3] **21**, 974).

β-Campholensäure-nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus α-Campholensäure-nitril durch Einw. konz. Säuren (TIEMANN, *B.* **28**, 1085). Entsteht als Hauptprodukt bei ca. $^1/_2$-stdg. Kochen einer Lösung von Campheroxim in 3 Tln. konz. Salzsäure (BÉHAL, *C. r.* **120**, 1167; *Bl.* [3] **13**, 837; vgl. TIE., *B.* **28**, 2167). Durch mehrstündiges Erhitzen von Campheroxim mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (TIE., *B.* **28**, 1083; **30**, 243). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Campheroxim, besonders in der Hitze (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 836; vgl. NÄGELI, *B.* **16**, 2982). — *Darst.* Man erhitzt Campheroxim mit dem gleichen Gewicht Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad, verdünnt mit Wasser, äthert aus, schüttelt die äther. Lösung mit ca. $20^0/_0$iger Natronlauge, dann mit verd. Schwefelsäure, verdampft den Äther, kocht den Rückstand zur Zersetzung kleiner Mengen eines HI-Additionsproduktes mit trocknem Mercuriacetat und destilliert (TIE., *B.* **30**, 243). — Farblose, wie das α-Nitril (S. 72) riechende Flüssigkeit. Siedet bei ca. 225° (TIE., *B.* **30**, 244), gegen 222° (BÉ., *Bl.* [3] **13**, 837). D°: 0,9221 (BÉ.); D^{20}: 0,90935; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln; n_D^{20}: 1,47047 (TIE., *B.* **30**, 244). — Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht β-Camphylamin $C_{10}H_{19}N$ (Syst. No. 1595) (TIE., *B.* **30**, 245). Mit konz. Mineralsäuren erhält man Isoaminocampher (Syst. No. 1873) (TIE., *B.* **28**, 2168). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in geringer Ausbeute [β-Campholensäure]-methylketon (Bd. VII, S. 139) (BÉ., *Bl.* [3] **31**, 464).

22. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(5), [2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-essigsäure, α-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Bredt, *B.* **26**, 3055; *A.* **314**, 392; Tiemann, *B.* **28**, 2167.

a) ***Rechtsdrehende α-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

B. Durch längeres Erhitzen des Nitrils (S. 72) mit alkoh. Kalilauge (Wallach, *A.* **269**, 337; Tie., *B.* **28**, 2169). — *Darst.* Man erhitzt das Amid (s. u.) 24 Stdn. mit 1 Tl. Kaliumhydroxyd in 2 Tln. 95%igem Alkohol unter Rückfluß, neutralisiert mit Salzsäure, verdampft den Alkohol, äthert aus, säuert an, nimmt die freie Säure in Äther auf und erhitzt den Äther-Extrakt nach Verdampfen des Äthers auf 100°, um beigemengte Oxydihydro-α-campholensäure in Lacton zu verwandeln; dann nimmt man die Säure in Natriumdicarbonatlösung auf, säuert an, äthert aus und reinigt durch Vakuumdestillation (Béhal, *Bl.* [3] **13**, 842; vgl. Tie., *B.* **28**, 2169).

Farbloses, nahezu geruchloses Öl. Kp: 258—261° (Wall.), 256° (Tie., *B.* **29**, 3012); Kp_{15}: 157° (Bé., *Bl.* [3] **13**, 842); Kp_{10}: 142—144° (Tie., *B.* **28**, 2169). D^0: 1,0092 (Bé., *Bl.* [3] **13**, 842); D^{19}: 0,9920 (Wall.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Tie., *B.* **28**, 2169). n_D: 1,4690 (Tie., *B.* **29**, 3013); n_D^{19}: 1,47125 (Wall.). α_D: $+9^0 37'$ (l = 10 cm) (Tie., *B.* **29**, 3013). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1361,5 Cal. (Berthelot, Rivals, *A. ch.* [7] **7**, 40). Neutralisationswärme: Berth., *A. ch.* [7] **7**, 50. — Zerfällt bei anhaltendem Kochen langsamer als β-Campholensäure in Campholen (Bd. V, S. 81) und CO_2 (Béhal, *Bl.* [3] **13**, 844; Tie., *B.* **30**, 594; vgl. Thiel, *B.* **26**, 922). Beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht Nitrodihydrocampholenolacton $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO \\ (CH_3)_2C\text{———}C(CH_3)\text{——}O \end{matrix}$ (Syst. No. 2460) (Tie., *B.* **29**, 3012). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Isooxycamphersäure (Bd. III, S. 820), bei weiterer Einw. Isocamphoronsäure (Bd. II, S. 835) gebildet (Thiel, *B.* **26**, 924). Oxydation des Natriumsalzes in eiskalter wäßr. Lösung durch 2%ige Kaliumpermanganatlösung ergibt Dioxydihydro-α-campholensäure (Syst. No. 1100) und eine bei 98—99° schmelzende linksdrehende Oxocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 1284) (Tie., *B.* **29**, 3014; vgl. Wall., *A.* **269**, 339). Bei 8—10-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor auf 180—200° in geschlossenem Rohr entsteht ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_9H_{18} (Kp: 134—136°, D^{20}: 0,773, n_D^{20}: 1,42491) (Wall., *A.* **269**, 343). Brom wird in Chloroformlösung bei —15° addiert unter Bildung eines unbeständigen Dibromids (S. 34) (Thiel, *B.* **26**, 924; vgl. Tie., *B.* **30**, 414). Bei längerem Kochen mit wäßr. oder alkoh. Alkalilauge entstehen sehr geringe Mengen von Oxydihydro-β-campholensäure, welche aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt rasch in Dihydrocampholenolacton (Syst. No. 2460) übergeht (Tie., *B.* **30**, 405). Dieses Lacton wird leicht erhalten durch Erhitzen von α-Campholensäure mit Säuren (Tie., *B.* **28**, 2170), quantitativ durch Aufkochen mit konz. Jodwasserstoffsäure (Tie., *B.* **30**, 405). Durch kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff in die abgekühlte alkoh. Lösung von α-Campholensäure entsteht α-Campholensäure-äthylester (Tie., *B.* **29**, 3014); Béhal (*Bl.* [3] **13**, 843) erhielt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absol.-alkoh. Lösung von α-Campholensäure den Äthylester der β-Campholensäure.

Ammoniumsalz. F: 126° (Tie., *B.* **30**, 246); fast unlöslich in Äther (Tie., *B.* **29**, 3012). — $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schwer löslich in Wasser (Tie., *B.* **29**, 3012; vgl. Zürrer, *B.* **18**, 2229).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-campholensaurem Natrium mit C_2H_5I in Alkohol (Béhal, *Bl.* [3] **13**, 843; Tiemann, *B.* **29**, 3013). Bei kurzem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine abgekühlte alkoh. Lösung von α-Campholensäure (T.). — Farbloses, obstartig riechendes Öl. Kp: 222—224° (T.). D^0: 0,9491 (B.). α_D: $+10^0 20'$ (l = 10 cm) (T.).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-campholensaurem Ammonium über 200° im geschlossenen Rohr (Tiemann, *B.* **29**, 3013; vgl. Goldschmidt, Zürrer, *B.* **17**, 2071; Kachler, Spitzer, *B.* **17**, 2400). Durch ½-stdg. Kochen von α-Campholensäure-nitril mit einer Lösung von 1 Tl. Kaliumhydroxyd in 2 Tln. Alkohol (Béhal, *Bl.* [3] **13**, 837; vgl. Nägeli, *B.* **17**, 806) oder durch 5-stdg. Kochen des Nitrils mit 30%iger alkoh. Kalilauge, bei kleinen Mengen auch durch ¼-stdg. Schmelzen des Nitrils mit Kaliumhydroxyd (Tiemann, *B.* **29**, 3010). Durch Erwärmen von salzsaurem α-Campholensäure-amidin (S. 72) mit konz. Kaliumcarbonatlösung (Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 200). Geringe Mengen des Amids entstehen neben dem hauptsächlich entstehenden α-Campholensäure-nitril und etwas Dihydrocampholenolacton bei ¼-stdg. Kochen von Campheroxim mit 3—4 Tln. 25%iger Schwefelsäure (Tie., *B.* **29**, 3007). —

Prismen (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus Benzol mit Ligroin). F: 130,5° (Bé.), 130° (Tie., *B.* **28**, 2168; Pi.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (Tie., *B.* **28**, 2168), heißem Benzol und Essigester (Tie., *B.* **29**, 3010), löslich in siedendem verd. Alkohol (Bé., *Bl.* [3] **13**, 838), sehr wenig löslich in Ligroin (Tie., *B.* **29**, 3010), fast unlöslich in siedendem Wasser (Bé., *Bl.* [3] **13**, 838). $[\alpha]_D$: —4° 4′ (in Alkohol) (Tie., *B.* **29**, 3010). — α-Campholensäure-amid liefert bei Einw. von Kaliumhypobromit α-Aminocampholen (Syst. No. 1595) (Blaise, Blanc, *C. r.* **129**, 107; *Bl.* [3] **21**, 974). Verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure in β-Campholensäure-amid (Bé., *Bl.* [3] **13**, 838); mit verd. Schwefelsäure entsteht bei vorsichtigem Erwärmen das Sulfat des Isoaminocamphers (Syst. No. 1873), bei raschem Erhitzen Dihydrocampholenolacton (Syst. No. 2460) (Tie., *B.* **29**, 3010). Sättigt man die Lösung in Benzol unter Kühlung mit Jodwasserstoff, so scheidet sich ein krystallinisches, schwach gelbliches Hydrojodid ab, während geringe Mengen Isoaminocampher-hydrojodid in Lösung bleiben; das abgeschiedene Hydrojodid enthält 2 Mol. HI; es wird in frisch dargestelltem Zustand durch Natriumdicarbonatlösung wieder unter Bildung von α-Campholensäure-amid zersetzt, während nach mehrtägigem Liegen an feuchter Luft beim Erhitzen mit Natriumdicarbonatlösung Dihydrocampholenolacton und geringe Mengen β-Campholensäure-amid erhalten werden (Bé., *C. r.* **120**, 928; *Bl.* [3] 13, 838).

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* α-Campholensäure-nitril tritt als primäres Reaktionsprodukt bei der Einw. stärkerer Säuren auf Campheroxim auf und wird dann je nach den Reaktionsbedingungen zu einem mehr oder weniger großen Betrag und in verschiedener Richtung weiter verändert (Tiemann, *B.* **30**, 328). Es entsteht als Hauptprodukt bei ca. ¹/₄-stdg. Kochen von Campheroxim mit 3—4 Tln. 25⁰/₀iger Schwefelsäure unter Rückfluß (Tie., *B.* **29**, 3007; vgl. *B.* **28**, 1083). Neben β-Campholensäure-nitril durch Einw. von Thionylchlorid (Béhal, *Bl.* [3] 13, 837; Pawlewski, *C.* **1903 I**, 837) oder von Acetylchlorid (Bé., *C. r.* **120**, 927; *Bl.* [3] 13, 836; vgl. Nägeli, *B.* **16**, 2982) auf Campheroxim in der Kälte, und zwar ist dabei der Gehalt des Reaktionsproduktes an α-Nitril um so höher, je tiefer die Reaktionstemperatur gehalten wird (Bé., *Bl.* [3] 13, 836). Durch Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid auf Campheroxim, in Pyridin (Werner, Piguet, *B.* **37**, 4300, 4308). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Campherphenylhydrazon (Balbiano, *G.* **16**, 133). — *Darst.* Man kocht Campheroxim mit 3—4 Tln. 25⁰/₀iger Schwefelsäure ca. ¹/₄ Stde. unter Rückfluß, läßt erkalten, fügt etwas Äther hinzu, hebt das ätherhaltige Nitril ab und wäscht das nach Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl mit verd. Schwefelsäure, dann mit warmer verd. Alkalilauge (Tie., *B.* **29**, 3007). — Farblose Flüssigkeit von campherartigem, zugleich an Veilchen erinnerndem Geruch. Kp: 226—227° (Wallach, *A.* **269**, 330; Tie., *B.* **29**, 3007), 224—225° (Bé., *Bl.* [3] 13, 837). D^{20}: 0,910 (W.); D^{25}: 0,9152 (Tie., *B.* **29**, 3008). n_D^{20}: 1,46648 (W.); n_D^{23}: 1,46653 (Tie., *B.* **29**, 3008). Mol.-Refraktion: W.; Tie., *B.* **29**, 3007. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln (Tie., *B.* **29**, 3007). α_D: + 7° 30′ (l = 10 cm) (Tie., *B.* **29**, 3007). — Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (Goldschmidt, Koreff, *B.* **18**, 1632), besser mit Natrium und Alkohol (G., Schulhof, *B.* **18**, 3297; **19**, 708; Tie., *B.* **29**, 3008) entsteht α-Camphylamin (Syst. No. 1595). Konz. Säuren führen α-Campholensäure-nitril erst in β-Campholensäure-nitril, dann in Isoaminocampher über (Tie., *B.* **28**, 1085). Die Lösung in überschüssigem Alkohol gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff neben α-Campholensäure-äthylester etwas Isoaminocampher (Tie., *B.* **29**, 3007). Leitet man in ein Gemisch des Nitrils mit 1 Mol.-Gew. Alkohol unter Kühlung Chlorwasserstoff, bis etwas mehr als 1 Mol.-Gew. HCl aufgenommen ist, so entsteht das (nicht isolierte) Hydrochlorid des α-Campholensäure-iminoäthyläthers (Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 85). Beständig gegen siedende wäßr. Kalilauge (Nägeli, *B.* **17**, 806); gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge α-Campholensäure-amid; die Verseifung erfolgt langsamer als die des β-Campholensäure-nitrils (Tie., *B.* **28**, 1083; Bé., *Bl.* [3] 13, 837). Bei mehrtägigem Erhitzen mit freiem Hydroxylamin in Alkohol (Goldschmidt, Zürrer, *B.* **17**, 2070) oder in Wasser im geschlossenen Gefäß (Tie., *B.* **29**, 3008) entsteht α-Campholensäure-amidoxim (S. 73). Mehrstündiges Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 220—230° im geschlossenen Rohr ergibt α-Campholensäure-phenylamidin (Syst. No. 1609) (Goldschmidt, Koreff, *B.* **18**, 1633).

Amidin $C_{10}H_{18}N_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid wird erhalten, wenn man in ein Gemisch von α-Campholensäure-nitril mit 1 Mol.-Gew. Alkohol unter Kühlung Chlorwasserstoff einleitet, bis etwas mehr als 1 Mol.-Gew. HCl aufgenommen ist, die entstandene dicke, salzsauren α-Campholensäure-iminoäthyläther enthaltende Flüssigkeit in der Kälte mit alkoh. Ammoniak versetzt und das Gemisch 8 Tage stehen läßt (Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 199). — Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{18}N_2 + HCl$. Große, intensiv bitter schmeckende Prismen (aus Alkohol). F: 210°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Gibt mit konz. Kaliumcarbonatlösung beim Eindampfen α-Campholensäure-amid. — $2\,C_{10}H_{18}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Verkohlt bei 230°, ohne zu schmelzen.

Amidoxim $C_{10}H_{18}ON_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von α-Campholensäure-nitril mit freiem Hydroxylamin in Alkohol (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **17**, 2070) oder in Wasser in geschlossenem Gefäß (TIEMANN, *B.* **29**, 3008). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol) oder Nadeln (aus der konz. Lösung des Hydrochlorids mit Sodalösung). F: 101° (G., Z.), 102° (T.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 181° (T.).

b) ***Inaktive α-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix}HC\text{——}CH_2\\CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf dl-Campheroxim (BLANC, DESFONTAINES, *C. r.* **138**, 696; *Bl.* [3] **31**, 385). — Kp_{20}: 158°.

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (B., D., *C. r.* **138**, 696; *Bl.* [3] **31**, 385). — F: 122°.

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp: 228°; Kp_{18}: 114° (B., D., *C. r.* **138**, 696; *Bl.* [3] **31**, 382).

23. ***2.2.3-Trimethyl-cyclopentyliden-essigsäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\\CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf α-Brom-[dihydro-α-campholensäure]-äthylester (S. 33) (dargestellt aus rechtsdrehender Dihydro-α-campholensäure) (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 75). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus Eisessig). F: 70°. Kp_{12}: 155°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ aktives 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5) (Bd. VII, S. 26).

24. ***1.2.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-carbonsäure-(1) (?)*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix}CH_2:C\cdot C(CH_3)_2\\H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Neben α-Campholid durch Erwärmen von N-Nitroso-α-camphidon (Syst. No. 3180) mit Kalilauge (TAFEL, BUBLITZ, *B.* **38**, 3808). — Krystallinisch (aus Eisessig mit Wasser). F: 149—155°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln.

25. ***1-Äthyliden-cyclobutan-[α-isobuttersäure]-(2), α-[2-Äthyliden-cyclobutyl]-isobuttersäure, γ-Fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{—}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H\\H_2C\text{—}C:CH\cdot CH_3\end{matrix}$. Zur Bezeichnung und Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **40**, 434, 440. — *B.* Beim Erwärmen des x-Brom-d-fenchons von CZERNY (Bd. VII, S. 99) mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (CZERNY, *B.* **33**, 2292; SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 434). — Zähflüssiges Öl, krystallisiert in flüssiger Luft, zerfließt aber schon in Eis-Kochsalz-Mischung wieder (Cz.). Kp_{10}: 145° bis 146° (S., B.); Kp_{18}: 151—153° (Cz.). D^{20}: 1,0087 (S., B.); D^{22}: 1,008 (Cz.). Löslich in Äther (Cz.). n_D^{20}: 1,47838 (S., B.); n_D^{22}: 1,4734 (Cz.). α_D: + 52° 30′ (l = 10 cm); die Drehung nimmt bei längerer Aufbewahrung sowie beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder Säuren ab, infolge allmählichen Überganges in die α-Fencholensäure (S., B.). — Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf ca. 180° in geschlossenem Gefäß entsteht α-Fencholensäure-amid (S., B.). Durch Oxydation mit Ozon in Benzol bei Gegenwart von Wasser und Destillation des Ozonids im Vakuum erhält man Cyclobutanon-(2)-[α-isobuttersäure]-(1) (Syst. No. 1284) (S., B.). Durch Reduktion mit HI und rotem Phosphor bei 180° im geschlossenen Rohr entsteht hauptsächlich eine im Vakuum bei etwa 280° siedende Säure, daneben aber ein nicht einheitlicher Kohlenwasserstoff C_9H_{18} bezw. $C_{10}H_{20}$ (S., B.). Schütteln mit konz. Salzsäure führt zu α-Fencholensäure-hydrochlorid (S., B.). γ-Fencholensäure ist leicht löslich in konz. Schwefelsäure; gießt man die Lösung nach kurzem Stehen auf Eis, so fällt das Lacton der Oxydihydro-α-fencholensäure aus (S., B.). — Ammoniumsalz. *B.* Aus der Säure in Äther mit NH_3 (S., B.). F: 125°.

26. ***2.3-Dipropyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\\CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_3H\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton $\begin{matrix}CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\text{——}CH_2\\CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2460) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder mit Dimethylsulfat und Natriummethylat, am besten mit Diazomethan in Äther (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 852; *A. ch.* [8] **19**, 192; *Bl.* [4] **5**, 1142). — Kp_{10}: 143—148°. — Liefert mit Natrium und Alkohol 1-Methylol-2.3-dipropyl-cyclopropan (Bd. VI, S. 45).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C_3H \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (B., L., *Bl.* [4] 5, 1139, 1142). — Kp_{18}: gegen 160°.

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C_3H \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester durch mehrwöchiges Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak oder durch einwöchiges Stehen mit verflüssigtem Ammoniak in geschlossenem Rohr (B., L., *C. r.* **144**, 852; *A. ch.* [8] **19**, 192; *Bl.* [4] **5**, 1142). — Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt rasch erhitzt (Quecksilberbad) bei 83°, langsam erhitzt bei 63—64°.

27. ***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptan-carbonsäure-(2), Dihydromyrtensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Myrtensäure (S. 86) mit Amylalkohol und Natrium (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 1371). — Kp_8: 142° bis 144°. D^{20}: 1,049. n_D^{20}: 1,48519.

$H_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH$ | H_2C | H_2C—CH——$C(CH_3)_2$

28. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenst. Formel. Existiert wie der zugehörige Aldehyd (Bd. VII, S. 136) in zwei diastereoisomeren Formen.

$H_2C \cdot CH—C(CH_3)_2$ | CH_2 | $H_2C \cdot CH—CH \cdot CO_2H$

a) ***Niedrigschmelzende Form, Camphenilansäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BREDT, *A.* **366**, 57. — *B.* Durch freiwillige Oxydation des Camphenilanaldehyds an der Luft (BREDT, JAGELKI, *A.* **310**, 122); findet sich daher auch unter den Produkten, die bei der Zersetzung der Verbindung $C_{10}H_{16}O_4Cl_4Cr_2$ aus Camphen und Chromylchlorid (Bd. V, S. 162) durch Wasser entstehen (B., J.). — Glashelle dünne Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 65°; Kp_{14}: 147°; fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser und organischen Lösungsmitteln (B., J.). — Ist gegen $KMnO_4$ und Brom in der Kälte indifferent (B., J.). Wird bei längerem Erwärmen mit verd. Salpetersäure in Isocamphenilansäure umgelagert (B., J.). — $AgC_{10}H_{15}O_2$. Weißes Krystallmehl, unlöslich in Wasser, ziemlich lichtbeständig (B., J.). — $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Blättchen (aus heißem Wasser), ziemlich löslich in Alkohol (B., J.).

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Camphenilansäurechlorid und Methylalkohol (B., J., *A.* **310**, 125). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 99—100°.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot COCl$. *B.* Man gibt in der Kälte Camphenilansäure zu wenig überschüssigem, mit Ligroin übergossenem Phosphorpentachlorid (B., J., *A.* **310**, 124). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{14}: 105—106°. — Zersetzt sich leicht mit Wasser. Gibt beim Erhitzen mit Brom Bromcamphenilansäure-chlorid.

3-Brom-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), Bromcamphenilansäure $C_{10}H_{15}O_2Br = C_5H_8\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\ CBr \cdot CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Bromcamphenilansäurechlorid und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (B., J., *A.* **310**, 126). — Krystalle (aus Ligroin). F: 145°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Ligroin. — Durch Kochen mit Sodalösung entsteht Oxycamphenilansäure.

Chlorid $C_{10}H_{14}OClBr = C_5H_8\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\ CBr \cdot COCl\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Camphenilansäurechlorid und trocknem Brom bei Wasserbadtemperatur im geschlossenen Rohr (24 Stdn.) (B., J., *A.* **310**, 126). — Weiche krystallinische Masse. Kp_{14}: 165°. — Zersetzt sich leicht an der Luft.

b) ***Hochschmelzende Form, Isocamphenilansäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 5 g Camphenilansäure mit einem Gemisch von 75 g Salpetersäure (D: 1,42) und 150 g H_2O 8 Tage auf dem Wasserbad (BREDT, JAGELKI, *A.* **310**, 127). Aus Camphenilanaldehyd durch Oxydation in alkoh. Lösung mit Kaliumpermanganat in der Kälte (B., J.). Aus Isocamphenilanaldehyd an der Luft oder beim Erwärmen mit Natronlauge (SLAWIŃSKI, *C.* **1906** I, 137). — Krystalle (aus Ligroin). Triklin (FOCK, *A.* **310**, 128). F: 118°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Petroläther (B., J.). — $AgC_{10}H_{15}O_2$. Weißes schweres, ziemlich lichtbeständiges Pulver (B., J.). — $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser) (B., J.).

29. ***Dihydroteresantalsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15} \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrochlorteresantalsäure (S. 75). mit Alkohol und Natrium (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 3104). — F: 226°.

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{15} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dihydroteresantalsaurem Silber und CH_3I (S., B., *B.* **40**, 3104). — Kp_9: 88°. D^{20}: 1,0034. n_D^{20}: 1,46757. α_D: —13° (in 50%iger alkoh. Lösung, l = 10 cm). — Gibt durch Reduktion Dihydroteresantalol (Bd. VI, S. 92).

Teresantalsäure-hydrochlorid, Hydrochlorteresantalsäure $C_{10}H_{15}O_2Cl = C_9H_{14}Cl\cdot CO_2H$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine kalte, konz., methylalkoholische Lösung der Teresantalsäure (S. 87) ein, wobei sich letztere ausscheidet, und läßt 24 Stdn. stehen (MÜLLER, *Ar.* **238**, 375). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 193° (M.); 199° (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 3104). Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, schwerer in Petroläther (M.). — Gibt bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium Dihydroteresantalsäure (S., B.). Wird durch Wasser langsam zersetzt (M.).

30. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2H$ ***aus Pinen***[1]. *B.* Durch Oxydation des Aldehyds $C_{10}H_{16}O$ (aus Pinen-Chromylchlorid, Bd. VII, S. 137) an der Luft oder mit wäßr. $KMnO_4$ bezw. siedender verd. Salpetersäure (HENDERSON, GRAY, SMITH, *Soc.* **83**, 1303). — Blättchen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 117°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — $AgC_{10}H_{15}O_2$. Nadeln (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser. — Bleisalz. Weißer Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = C_9H_{15}\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure $C_9H_{15}\cdot CO_2H$ (s. o.) und der berechneten Menge PCl_5 in Petroläther (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **93**, 289). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: ca. 130°. Schwerer als Wasser. — Zersetzt sich leicht an feuchter Luft. Brom erzeugt ein Monobromderivat (s. u.).

Bromderivat $C_{10}H_{15}O_2Br = C_9H_{14}Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Chlorid (s. u.) beim Eingießen in Wasser neben einer Verbindung $C_{10}H_{13}OBr$ (s. u.) (HEN., HEI., *Soc.* **93**, 290). — Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Wasser. — Beim Kochen mit wäßr. Na_2CO_3 entstehen die Oxysäure $C_9H_{14}(OH)CO_2H$ (Syst. No. 1054) und geringe Mengen einer Säure $C_{10}H_{14}O_3$ (Syst. No. 895).

Chlorid des Bromderivats $C_{10}H_{14}OClBr = C_9H_{14}Br\cdot COCl$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen des Säurechlorids $C_9H_{15}\cdot COCl$ (s. o.) mit überschüssigem Brom auf 100° im geschlossenen Rohr (HEN., HEI., *Soc.* **93**, 290). — Flüssig. — Durch Einw. von Wasser entstehen die entsprechende Säure $C_9H_{14}Br\cdot CO_2H$ (s. o.) und die neutrale Verbindung $C_{10}H_{13}OBr$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{13}OBr$. *B.* Neben der Säure $C_9H_{14}Br\cdot CO_2H$ (s. o.) beim Eingießen des Chlorids $C_9H_{14}Br\cdot COCl$ (s. o.) in Wasser (HEN., HEI., *Soc.* **93**, 291). — Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. wäßr. Sodalösung.

31. ***Pinocampholensäure von Wallach*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus dem Oxim des inaktiven Pinocamphons (Bd. VII, S. 95) beim Kochen mit mäßig konz. Schwefelsäure (W., *A.* **300**, 289), glatter beim Behandeln mit P_2O_5 (W., *A.* **313**, 368); man verseift es durch Erhitzen mit Natriumalkoholat im geschlossenen Rohr (W., *A.* **313**, 368).

Amid $C_{10}H_{17}ON = C_9H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$. F: 116° (W., *A.* **313**, 368).

Nitril $C_{10}H_{15}N = C_9H_{15}\cdot CN$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp: 224—226° (W., *A.* **300**, 289; **313**, 368).

32. ***Pinocampholensäure von Tiemann, Kerschbaum*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2H$.

a) Linksdrehende Form. *Darst.* Rechtsdrehende ölige Pinonsäure (Syst. No. 1284) wird mit alkoh. Kalilauge erhitzt und die erhaltene Rohsäure im Vakuum destilliert (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2667). — Kp_{10}: 136—138°; Kp: 248—252°. D^{20}: 0,9897. n_D: 1,47096. α_D: —27° 45′ (l = 10 cm).

b) Inaktive Form $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Man erhitzt dl-Pinonsäure mit alkoh. Kalilauge auf 185—200° und destilliert die erhaltene Rohsäure im Vakuum (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2665). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{13}: 140—141°; Kp_{17}: 144—145°. D^{17}: 0,9925. n_D: 1,46702. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in kalter Sodalösung eine Oxocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (inaktive „Pinonsäure" von TIEMANN, Syst. No. 1284), deren Semicarbazon bei 232° schmilzt. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Pinocampholenolacton (Syst. No. 2460).

33. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2H$ ***aus Camphenglykol.*** *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Camphenglykol (Bd. VI, S. 755) mit Salpetersäure (D: 1,48) (MILOBENDSKI, Ж. **31**, 679; **39**, 1400; *C.* **1908** I, 1180). — Krystalle (aus Wasser). F: 93,5° bis 94°. Flüchtig mit Wasserdampf.

7. Carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_2$.

1. ***Carbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_2$ ***der Struktur*** C·C<(C—C)(C—C)>C—C<(C—C)(CO₂H). *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters, der durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α-buttersäure]-(3)-

[1]) Vielleicht identisch mit Isocamphenilansäure, s. S. 74, No. 28. Redaktion dieses Handbuches.

äthylester (Syst. No. 1053) mit $KHSO_4$ entsteht (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **360**, 60). — Liefert bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Drucke 1-Methyl-3-propyliden-cyclohexan (Bd. V, S. 83). — $AgC_{11}H_{17}O_2$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Kp_{18}: 135° bis 140° (W., R., *A.* **360**, 60).

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-[α-buttersäure]-(4), α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-buttersäure*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2-CH\end{smallmatrix}>C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ oder ***α-[4-Methyl-cyclohexyliden]-buttersäure*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters, der durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[α-buttersäure]-(4)-äthylester mit $KHSO_4$ entsteht (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **360**, 65). Der Äthylester entsteht auch (neben 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[α-buttersäure]-(4)-äthylester) bei der Einw. von α-Brom-buttersäure-äthylester und Zink auf 1-Methyl-cyclohexanon-(4), wenn die Reaktion sehr lebhaft verläuft (W., R.). — Kp_{10}: 154—158°. — Zerfällt beim Erhitzen (Destillieren) unter Atmosphärendruck in CO_2 und 1-Methyl-4-propyliden-cyclohexan. — $AgC_{11}H_{17}O_2$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $CH_3\cdot C_6H_9:C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{10}: 121—125° (W., R., *A.* **360**, 65).

3. ***1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-[α-isobuttersäure]-(2), α-[2-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl-(1)]-isobuttersäure, o-Menthen-(1 oder 2)-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_{18}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 & CH_2\\CH_2\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ oder $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 - CH\\CH_2\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester, erhitzt den entstandenen Oxyester mit $KHSO_4$ und verseift (WALLACH, CHURCHILL, *A.* **360**, 80). — Kp_{16}: 162—164°. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 1-Methyl-2-isopropyliden-cyclohexan (Bd. V, S. 84). — $AgC_{11}H_{17}O_2$.

4. ***1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-[α-isobuttersäure]-(3), α-[3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl-(1)]-isobuttersäure, m-Menthen-(2 oder 3)-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_{18}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 - CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH\end{smallmatrix}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ oder $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 - CH\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ oder Gemisch. *B.* Der Äthylester entsteht aus 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α-isobuttersäure]-(3)-äthylester (Syst. No. 1053) durch Erhitzen auf 150—160° (v. BRAUN, *A.* **314**, 175; WALLACH, CHURCHILL, *A.* **360**, 75) oder durch Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure (ZELINSKY, GUTT, *B.* **35**, 2143); man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylat (v. B.). — Kp_{14}: 165—168°; erstarrt nicht beim Abkühlen (W., C.). — Gibt in Eisessiglösung mit HBr 3-Brom-1-methyl-cyclohexan-[α-isobuttersäure]-(3) (W., C.). Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke in CO_2 und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dessen Hauptbestandteil 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclohexan (Bd. V, S. 84) ist (W., C.). — $AgC_{11}H_{17}O_2$ (v. B.).

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{16}: 118—125° (W., CH., *A.* **360**, 75; vgl. v. BRAUN, *A.* **314**, 175). Kp_{11}: 110—112°; D_4^{18}: 0,9460; n_D^{18}: 1,4619; $[\alpha]_D$: +45,59° (Z., G., *B.* **35**, 2143).

5. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-[α-isobuttersäure]-(4), α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-isobuttersäure, p-Menthen-(3)-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH\end{smallmatrix}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters, der durch 3-stdg. Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[α-isobuttersäure]-(4)-äthylester (Syst. No. 1053) mit 2 Tln. $KHSO_4$ auf 150—160° erhalten wird (WALLACH, *B.* **39**, 2504; WALLACH, CHURCHILL, *A.* **360**, 71). — F: 95—96°. — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke in CO_2 und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dessen Hauptbestandteil 1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexan (Bd. V, S. 89) ist. Mit HBr in Eisessig entsteht 4-Brom-1-methyl-cyclohexan-[α-isobuttersäure]-(4).

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{13}: 125—126° (WALLACH, CHURCHILL, *A.* **360**, 70; vgl. W., *B.* **39**, 2504).

6. ***1.1.2.3-Tetramethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{18}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH=C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von α-Methyl-geraniumsäure (Bd. II, S. 493) mit H_2SO_4 (TIFFENEAU, *C. r.* **146**, 1154). — Kp_{11}: 155—158°; D^0: 1,0071. — Verliert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck CO_2 und liefert Cyclodihydromyrcen (Bd. V, S. 91).

7. ***Bicyclo-[0.4.4]-decan-carbonsäure-(3), Dekahydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{18}O_2 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Aus Tetrahydro-β-naphthoesäure (Syst. No. 949) mit Wasserstoff unter hohem Druck bei 340° in Gegenwart von Ni_2O_3 (IPATJEW, *B.* **42**, 2101). — F: 79—81°. Löslich in Petroläther.

8. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), Camphan-carbonsäure-(2)*** (Bezifferung des Camphans s. Bd. V, S. 93) (von BREDT, *A.* **366**, 60 Anm., als „Allo-camphancarbonsäure" bezeichnet) $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Ein nicht einheitliches 2-Jod-camphan, dargestellt durch Erhitzen von Borneol mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure in geschlossenem Rohr auf 100°, wurde in äther. Lösung mit Magnesium und dann mit CO_2 behandelt und das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure zersetzt (ZELINSKY, *B.* **35**, 4418). Wurde in analoger Weise aus Pinenchlorhydrat erhalten (HOUBEN, KESSELKAUL, *B.* **35**, 3696; H., *B.* **38**, 3799). — Krystalle von angenehm harzigem Geruch. F: 69—71° (Z.); F: 72—74°; Kp_{13}: 153°; Kp: 268°; leicht löslich in organischen Mitteln (H.). — $NaC_{11}H_{17}O_2$. Blättchen (H.). — $AgC_{11}H_{17}O_2$. Weißer lichtempfindlicher Niederschlag (H.).

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)-CH\cdot CO_2H \\ \quad\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\cdot CH\text{---}\quad CH_2 \end{array}$$

Anhydrid $C_{22}H_{34}O_3 = (C_{10}H_{17}\cdot CO)_2O$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen der Camphan-carbonsäure-(2) mit Acetylchlorid (HOUBEN, *B.* **38**, 3800). — Seidenartige Fäden (aus Alkohol). F: 211—212°.

Camphan-dithiocarbonsäure-(2) $C_{11}H_{18}S_2 = C_{10}H_{17}\cdot CS_2H$. *B.* Bei der Einw. von CS_2 auf die aus Pinenchlorhydrat und Magnesium in Äther entstehende Magnesiumverbindung (HOUBEN, DOESCHER, *B.* **39**, 3505). — Braunes, campherähnlich riechendes Öl. Sehr zersetzlich.

9. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), Camphan-carbonsäure-(3)*** (von BREDT, *A.* **366**, 60, als „Ortho-camphancarbonsäure" bezeichnet) $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Man reduziert das Natriumsalz der 2-Brom-camphan-carbonsäure-(3) in wäßr. Lösung mit Kaliumamalgam unter Einleiten von CO_2 (BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 60). — Krystalle (aus Wasser + Methylalkohol). F: 90—91°. Kp_{13}: 153°. Flüchtig mit Wasserdampf.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)-CH_2 \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\cdot CH\text{———}CH\cdot CO_2H \end{array}$$

2-Chlor-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{17}O_2Cl = C_8H_{14}\langle\begin{array}{l}CHCl \\ CH\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Durch ca. 14-tägiges Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Bornylencarbonsäure in Eisessig (BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 42). — F: 84—85°. — Liefert beim Kochen in neutraler oder stark alkal. Lösung die gleichen Zersetzungsprodukte wie die entsprechende Bromverbindung (s. u.), jedoch weniger leicht. — Natriumsalz. Fast unlöslich in kalter Sodalösung, leichter löslich in Wasser.

2-Brom-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), 2-Brom-camphan-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{17}O_2Br = C_8H_{14}\langle\begin{array}{l}CHBr \\ CH\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Durch mehrtägiges Stehen von Bornylencarbonsäure mit Bromwasserstoff in Eisessig (B., S., *A.* **366**, 40). — Nadeln (aus Eisessig unter Zusatz von Wasser). F: 90—91°. Kp_{15}: 190°. Leicht löslich in niedrig siedendem Ligroin. — Geht bei sehr langsamer Destillation im Vakuum unter HBr-Abspaltung in Bornylencarbonsäure über. Liefert beim Kochen in neutraler oder stark alkal. Lösung Bornylen, Bornylencarbonsäure und das Lacton der 2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(7) (Syst. No. 2461). — Natriumsalz. Große Blättchen, fast unlöslich in konz. Sodalösung, leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Liefert bei trockner Destillation Bornylen.

10. ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_{18}O_2$, siehe nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CH-CH\cdot CO_2H \\ \quad | \quad CH_2 \quad | \\ CH_3\cdot HC-CH-CH_2 \end{array}$$

3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(6) $C_{11}H_{17}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben etwas 2-Brom-camphan-carbonsäure-(3) aus Bornylencarbonsäure mit gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure (BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 44). — Körnige Krystalle (aus Benzol). F: 157°. Schwer löslich in niedrig siedendem Ligroin. — Geht beim Kochen mit Alkali-

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CH-CH\cdot CO_2H \\ \quad | \quad CH_2 \quad | \\ CH_3\cdot BrC-CH-CH_2 \end{array}$$ [1])

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von BREDT, *J. pr.* [2] **104**, 5.

carbonat glatt in die entsprechende Oxycarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ (Syst. No. 1054) über. Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in essigsaurer Lösung entsteht eine bei 209° schmelzende Säure.

8. Carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_2$.

1. ***Carbonsäure** $C_{12}H_{20}O_2$ **der Struktur*** (C)(C)>C—C—C<, C<…>C—C—CO_2H, \C—C<C. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters, der aus Carvomentholessigsäureäthylester (Syst. No. 1053) durch Erhitzen mit $KHSO_4$ entsteht (WALLACH, THÖLKE, *A.* **323**, 155). — Kp_{11}: 166—172°. — Liefert beim Erhitzen auf 270—280° im geschlossenen Rohr unter Abspaltung von CO_2 Homocarvomenthen (Bd. V, S. 107). — $AgC_{12}H_{19}O_2$.

Äthylester $C_{14}H_{24}O_2 = C_{11}H_{19}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{13}: 150° bis 152° (WALLACH, THÖLKE, *A.* **323**, 155).

2. ***Carbonsäure** $C_{12}H_{20}O_2$ **der Struktur*** C<(C—C—C<(C)(C))(C—C—C)>C—C—CO_2H. Zur Konstitution vgl. WALLACH, SCHELLACK, *A.* **353**, 315. — *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters, der aus Mentholessigsäure-äthylester (Syst. No. 1053) durch Erhitzen mit $KHSO_4$ entsteht (WALLACH, THÖLKE, *A.* **323**, 153). — Kp_{10}: 158—163° (W., TH.). — Beim Erhitzen auf 270—280° im Einschlußrohr entsteht Homomenthen (Bd. V, S. 107) (W., TH.). Gibt mit HBr in Eisessig 3-Brom-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan-essigsäure-(3) (W., SCH.). — $AgC_{12}H_{19}O_2$ (W., TH.).

Äthylester $C_{14}H_{24}O_2 = C_{11}H_{19}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. Kp_{14}: 140° bis 142° (W., TH., *A.* **323**, 153).

3. ***1.2.2-Trimethyl-3-isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(1) (?)*** $C_{12}H_{20}O_2$ = $(CH_3)_2C:C\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2H$ (?) oder ***1.2.2-Trimethyl-3-methoäthenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (?)*** $C_{12}H_{20}O_2$ = $CH_3\cdot C(:CH_2)\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus Dimethylcampholid (Syst. No. 2460) beim Erhitzen für sich oder mit KCN oder mit 50%iger Kalilauge im geschlossenen Rohr auf ca. 290° (KOMPPA, *B.* **41**, 1042). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: 68,5—70,5°. Leicht löslich in Benzol, Xylol, Ligroin und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Entfärbt Bromwasser und $KMnO_4$-Lösung. Beim Einleiten von HCl in die absol.-äther. Lösung unter Kühlung wird Dimethylcampholid zurückgebildet. — $NH_4C_{12}H_{19}O_2$. Blättchen. Löst sich nicht in reinem Wasser, wohl aber in ammoniakhaltigem. Gibt beim Aufbewahren im Exsiccator NH_3 ab. — Bariumsalz. Krystallinisch. Leicht löslich.

4. ***2.3-Diisobutyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{20}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C$ / $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC$ >$C\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{13}H_{22}O_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2C_3H\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC$——$CH_2$ / $(CH_3)_2CH\cdot CH:C\cdot O\cdot CO$ (Syst. No. 2460) mit Diazomethan in Äther (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 853; *Bl.* [4] **5**, 1143). — Kp_{12}: 155—160°.

5. ***Dihydro-bicycloeksantalsäure*** $C_{12}H_{20}O_2 = C_{11}H_{19}\cdot CO_2H$. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1722. — *B.* Aus Hydrochlor-bicycloeksantalsäure-methylester $C_{13}H_{21}O_2Cl$ (S. 79) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, wobei zugleich Verseifung stattfindet (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1144). — F: 58° (unscharf) (S., B.). Kp_{10}: 164—166° (S., *B.* **43**, 1723).

Methylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{11}H_{19}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Dihydrobicycloeksantalsäure und Methyljodid (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1145). — Kp_9: 127—132°. D^{20}: 1,009. n_D: 1,48131. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dihydro-bicycloeksantalol (Bd. VI, S. 95).

Hydrochlor-bicycloeksantalsäure-methylester $C_{13}H_{21}O_2Cl = C_{11}H_{18}Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1722. — *B.* Man löst Tricycloeksantalsäure $C_{12}H_{18}O_2$ (S. 90) in Methylalkohol, sättigt unter Kühlung mit HCl, läßt dann 12 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt in Wasser (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1139). — Kp_{10}: 154—158°; D^{15}: 1,103 (S., *B.* **41**, 1492); D^{20}: 1,104 (S., B.). n_D^{15}: 1,49668 (S., *B.* **41**, 1492); n_D^{20}: 1,496 (S., B.). α_D: +16° (l = 10 cm) (S., *B.* **41**, 1492). — Durch Reduktion mit Natrium + Alkohol erhält man Dihydrobicycloeksantalol (Bd. VI, S. 95) (S., *B.* **41**, 1492). Liefert mit alkoh. Kalilauge Bicycloeksantalsäure $C_{12}H_{18}O_2$ (S. 89) (S., *B.* **41**, 1492).

6. ***Carbonsäure*** $C_{12}H_{20}O_2 = C_{11}H_{19}\cdot CO_2H$ ***aus Cyclohexanon.*** *B.* Neben anderen Produkten bei 24-stdg. Erhitzen von Cyclohexanon mit der doppelten Menge Kaliumhydroxyd auf 180—190° im Autoklaven (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 101). — Kp_{19}: 180—190°. — $AgC_{12}H_{19}O_2$.

Amid $C_{12}H_{21}ON = C_{11}H_{19}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Säure durch Erhitzen im Bombenrohre (W., B., *A.* **369**, 101). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 96—97°.

7. ***Picipimarinsäure*** $C_{12}H_{20}O_2$ s. Syst. No. 4740.

9. Carbonsäuren $C_{14}H_{24}O_2$.

1. ***2.3-Dipentyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_{14}H_{24}O_2$ =
$CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C$ ⟍ $C\cdot CO_2H$.
$CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot HC$ ⟋

Methylester $C_{15}H_{26}O_2 = (C_5H_{11})_2C_3H\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton
$CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot HC$——$CH_2$
$CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH{:}C\cdot O\cdot CO$ (Syst. No. 2460) mit Diazomethan (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 853; *Bl.* [4] **5**, 1143). — Kp_{19}: 205°.

2. ***Carbonsäure*** $C_{14}H_{24}O_2 = C_{13}H_{23}\cdot CO_2H$ ***aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2).*** *B.* Neben anderen Produkten bei 24-stdg. Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit der doppelten Menge Kaliumhydroxyd auf 180—190° im Autoklaven; ist in den Anteilen vom Kp_{18}: 170—195° enthalten (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 102).

3. ***Carbonsäure*** $C_{14}H_{24}O_2 = C_{13}H_{23}\cdot CO_2H$ ***aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3).*** *B.* Neben anderen Produkten bei 24-stdg. Erhitzen von akt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit der doppelten Menge Kaliumhydroxyd auf 180—190° im Autoklaven; ist in dem Anteil vom Kp_{18}: 185—195° enthalten (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 102).

4. ***Carbonsäure*** $C_{14}H_{24}O_2 = C_{13}H_{23}\cdot CO_2H$ ***aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4).*** *B.* Neben anderen Produkten bei 24-stdg. Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit der doppelten Menge Kaliumhydroxyd auf 180—190° im Autoklaven; ist in dem Anteil vom Kp_{18}: 170—195° enthalten (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 103).

10. Hydnocarpussäure $C_{16}H_{28}O_2$ =

$HC{=}CH$ ⟍
$H_2C{-}CH_2$ ⟋ $CH\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$ bezw.

$H_2C{-}C$ ⟍ $[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$
$H_2C{-}CH$ ⟋ CH_2

. Zur Konstitution vgl. BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 563. — *V.* In den Samen von Hydnocarpus Wightiana und von Hydnocarpus anthelmintica (POWER, BARROWCLIFF, *Soc.* **87**, 884). In den Samen von Taraktogenos Kurzii (P., B., *Soc.* **87**, 895). — Blättchen (aus Alkohol oder Essigester). F: 59—60°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: +68,1° (1,3063 g) in 25 ccm Chloroform (P., B.). — Entfärbt $KMnO_4$-Lösung in der Kälte. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Decan-$\alpha.\varkappa$-dicarbonsäure (Bd. II, S. 729), Tridecan-$\alpha.\gamma.\nu$-tricarbonsäure (Bd. II, S. 847) und andere Säuren (B., P., *Soc.* **91**, 576). — $AgC_{16}H_{27}O_2$ (P., B., *Soc.* **87**, 889).

Methylester $C_{17}H_{30}O_2 = C_{15}H_{27}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Methylalkohol bei Zusatz von H_2SO_4 (POWER, BARROWCLIFF, *Soc.* **87**, 889). — Farbloses, beim Abkühlen zu Krystallen erstarrendes Öl. F: ca. 8°. Kp_{19}: 200—203° (korr.). $[\alpha]_D$: +62,4° (0,9818 g in 25 ccm Chloroform).

Äthylester $C_{18}H_{32}O_2 = C_{15}H_{27}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und H_2SO_4 (P., B., *Soc.* **87**, 890). — Farbloses Öl. Kp_{19}: 211° (korr.). $[\alpha]_D$: +51,6° (0,5087 g in 25 ccm Chloroform).

Amid $C_{16}H_{29}ON = C_{15}H_{27}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt Hydnocarpussäure mit PCl_3, löst in Äther und trägt bei 0° in konz. Ammoniak (P., B., *Soc.* **87**, 890). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. $[\alpha]_D^{15}$: + 70,2° (0,6947 g in 25 ccm Chloroform).

11. Chaulmoograsäure

$C_{18}H_{32}O_2 = \begin{matrix} HC{=}CH \\ | \\ H_2C{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$ bezw. $\begin{matrix} H_2C{-}C{<}[CH_2]_{12}\cdot CO_2H \\ | \\ H_2C{-}CH{<}CH_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 557. — *V.* Im fetten Öl der Samen von Taraktogenos Kurzii (Chaulmoograöl) (POWER, GORNALL, *Soc.* **85**, 845). In den Samen von Hydnocarpus Wightiana und von Hydnocarpus anthelmintica (POWER, BARROWCLIFF, *Soc.* **87**, 884). — *Darst.* Man verseift Chaulmoograöl mit alkoh. Kalilauge, krystallisiert die freien Säuren, fraktioniert aus Alkohol, reinigt durch Vakuumdestillation und krystallisiert aus Alkohol (P., G., *Soc.* **85**, 844; B., P., *Soc.* **91**, 564). — Blättchen (aus Petroläther oder Alkohol). F: 68°; Kp_{20}: 247—248° (korr.); leicht löslich in Äther, Chloroform, schwer in allen anderen organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D$: + 56° (3,892 g in 100 ccm Chloroform) (P., G., *Soc.* **85**, 847). — Gibt bei der Oxydation in alkal. Lösung mit einer 2—3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ Ameisensäure, Dodecan-$\alpha.\mu$-dicarbonsäure (Bd. II, S. 732), α-Dioxydihydrochaulmoograsäure und β-Dioxydihydrochaulmoograsäure (Syst. No. 1100), mit einer 4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ eine Oxyketodihydrochaulmoograsäure $C_{18}H_{32}O_4$ (Syst. No. 1397); bei der Oxydation mit überschüssigem $KMnO_4$ (entsprechend 6—8 Atomen Sauerstoff) entstehen Essigsäure, Undecan-$\alpha.\lambda$-dicarbonsäure (Bd. II, S. 731), Dodecan-$\alpha.\mu$-dicarbonsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Pentadecan-$\alpha.\gamma.o$-tricarbonsäure (Bd. II, S. 848), sowie Oxalsäure und Malonsäure (B., P.). Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in 90%iger Essigsäure Dodecan-$\alpha.\mu$-dicarbonsäure, γ-Keto-pentadecan-$\omega.\omega'$-dicarbonsäure (Bd. III, S. 823) und Pentadecan-$\alpha.\gamma.o$-tricarbonsäure (B., P.). Natrium und Amylalkohol reduzieren zu Chaulmoograalkohol (Bd. VI, S. 96), gleichzeitig entsteht Chaulmoograsäurechaulmoogrylester (P., G., *Soc.* **85**, 856). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 200° in geschlossenem Rohr entstehen Dihydrochaulmoograsäure (S. 40) und Chaulmoogren (Bd. V, S. 111) (P., G., *Soc.* **85**, 859). HBr wird unter Bildung von Bromdihydrochaulmoograsäure (S. 40) addiert (P., G., *Soc.* **85**, 856). Geschmolzenes Alkali ist auch bei 300° ohne Einw. (P., G., *Soc.* **85**, 859). Konz. Schwefelsäure zersetzt unter Entwicklung von SO_2 (P., G., *Soc.* **85**, 847).

Salze: P., G., *Soc.* **85**, 846, 848. — $NH_4C_{18}H_{31}O_2$. Blättchen (aus Alkohol); zersetzt sich bei 110° oder beim Kochen der Lösung in Säure und NH_3. — $LiC_{18}H_{31}O_2$. Farnkraut ähnliche Krystalle, ziemlich löslich in heißem, schwer in kaltem verd. Alkohol. — $KC_{18}H_{31}O_2 + 2\,C_{18}H_{32}O_2$. Nadeln (aus neutraler wäßr. Lösung). — $KC_{18}H_{31}O_2$. Amorphes, aus stark alkal., alkoh. Lösung durch Äther fällbares Pulver. — $Cu(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Hellgrünes Pulver. — $AgC_{18}H_{31}O_2$. Weißer, amorpher Niederschlag. — $Mg(C_{18}H_{31}O_2)_2 + 2\,H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Weißes, amorphes Pulver. — $Sr(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Weißes, amorphes Pulver. — $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Weißes, amorphes Pulver. — $Zn(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Krystalle. — $Pb(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Weißes, amorphes Pulver. — $Mn(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Fast weißes, amorphes Pulver. — $Fe(C_{18}H_{31}O_2)_3$. Hellbraunes, amorphes Pulver.

Methylester $C_{19}H_{34}O_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der Chaulmoograsäure (POWER, GORNALL, *Soc.* **85**, 853). — Nadeln. F: 22°. Kp_{20}: 227°. D_{25}^{25}: 0,9119. $[\alpha]_D^{15}$: + 50° (5 g in 100 ccm Chloroform).

Äthylester $C_{20}H_{36}O_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (Po., G., *Soc.* **85**, 854). — Öl. Kp_{20}: 230° (korr.) (Po., G.). D_{10}^{10}: 0,91064; D_{15}^{15}: 0,90741; D_4^{15}: 0,90637; D_{25}^{25}: 0,90456 (PERKIN, *Soc.* **85**, 854). $n_\alpha^{15,4}$: 1,46000; $n_\beta^{15,4}$: 1,46851; $n_\gamma^{15,4}$: 1,47404 (PE.). $[\alpha]_D^{20}$: + 50,7° (Po., G.). Magnetische Drehung: PE. — Absorbiert in der Kälte zwei Atome Brom unter Bildung von Dibrom-dihydrochaulmoograsäure-äthylester (Po., G.).

Chaulmoogrylester $C_{36}H_{64}O_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{12}\cdot C_5H_7$. *B.* Aus Chaulmoograsäure durch Kochen mit Natrium und Amylalkohol, neben Chaulmoograalkohol (POWER, GORNALL, *Soc.* **85**, 856). — Rosetten (aus Essigester). F: 42°.

Amid $C_{18}H_{33}ON = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt die Säure mit PCl_3 in das Chlorid über und gießt das Reaktionsprodukt in konz. wäßr. Ammoniak (P., G., *Soc.* **85**, 855). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°. $[\alpha]_D^{27}$: + 57,3° (4,3 g in 100 ccm Chloroform).

12. Carbonsäure $C_{25}H_{46}O_2 = C_{24}H_{45}\cdot CO_2H$. *V.* In der Rinde von Olea europaea (POWER, TUTIN, *Soc.* **93**, 907). — *Darst.* Man zieht den in Wasser unlöslichen Anteil des alkoh. Extraktes der Rinde mit Petroläther aus, schüttelt das ausgezogene Produkt mit Äther aus, schüttelt die äther. Lösung mit Na_2CO_3-Lösung, wobei sich das Natriumsalz der Säure $C_{35}H_{68}O_2$ abscheidet, schüttelt die nunmehr verbliebene äther. Lösung mit Natronlauge, wobei sich das Natriumsalz der Säure $C_{25}H_{46}O_2$ abscheidet und zerlegt dieses Salz mit verd. Schwefelsäure (P., T.). — Blättchen (aus Essigester). F: 79°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Ist in Chloroform inaktiv. — Ist gegen Brom gesättigt.

Äthylester $C_{27}H_{50}O_2 = C_{24}H_{45}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (P., T., *Soc.* **93**, 907). — Tafeln (aus Essigester). F: 66,5°.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_7H_8O_2$.

1. ***Cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(1), $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzoesäure*** $C_7H_8O_2 = HC{<}^{CH-CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 12 g $AgNO_3$ in 1 Liter kaltem Wasser mit 20 g Natronlauge (von 25%) und 52 ccm NH_3, fügt zur Lösung 2 g $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzaldehyd, läßt 18 Stdn. stehen, säuert mit verd. Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther (EINHORN, *B.* **23**, 2886; **26**, 454). — Angenehm riechende federartige Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 94—95°. Flüchtig mit Wasserdampf (E., *B.* **23**, 2886). Bedeutend schwerer löslich in Wasser als Benzoesäure (E., *B.* **23**, 2886). — Geht bei stärkerem Erhitzen in Benzoesäure über (E., *B.* **23**, 2887). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (E., *B.* **23**, 2887). Wird von Natriumamalgam zu Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure reduziert (E., *B.* **26**, 457). — Kupfersalz. Grüne Krystallwärzchen. Mit grüner Farbe löslich in Ammoniak (E., *B.* **23**, 2887).

Amid $C_7H_9ON = C_6H_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Säure mit PCl_5 und trägt das Reaktionsprodukt in konz. wäßr. Ammoniak ein (EINHORN, *B.* **26**, 455). — Nadeln (aus Äther). F: 105°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther.

2. ***Derivat einer Cyclohexadien-carbonsäure*** $C_7H_8O_2 = C_6H_7\cdot CO_2H$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

Amid einer Dihydrobenzoesäure $C_7H_9ON = C_6H_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer stets schwach alkalisch gehaltenen Lösung von Benzamid in 25%igem Alkohol mit Natriumamalgam (HUTCHINSON, *B.* **24**, 177). — Blättchen (aus Wasser). F: 152—153°.

2. Carbonsäuren $C_8H_{10}O_2$.

1. ***Cycloheptadien-(x.x)-carbonsäure, Hydrotropilidencarbonsäure*** $C_8H_{10}O_2 = C_7H_9\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1546. — *B.* Beim Einkochen von 0,5 g „Methylhydroekgonidin"-äthylester-Jodmethylat (Syst. No. 1885) mit 0,5 g Wasser und 1 g Natronlauge (1 : 1) (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 719). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74—75°; mit Wasserdämpfen flüchtig; sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (W., *B.* **30**, 719). — Wird durch Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung in Cycloheptancarbonsäure übergeführt (W., *B.* **31**, 2503). Nimmt leicht 4 Atome Brom auf (W., *B.* **30**, 720). — $AgC_8H_9O_2$. Lichtempfindliche Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (W., *B.* **30**, 720).

2. ***Derivate von Cycloheptadien-carbonsäuren*** $C_8H_{10}O_2 = C_7H_9\cdot CO_2H$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindungen.***

Brom-cycloheptadiencarbonsäure $C_8H_9O_2Br = C_7H_8Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Lösen der bei 71° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (α-Isophenylessigsäure) (Syst. No. 941) in 4 Tln. bei 0° mit HBr gesättigtem Eisessig (BUCHNER, *B.* **30**, 636). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 127°. — Die Lösung in überschüssiger Soda entfärbt $KMnO_4$ sofort.

Dibrom-cycloheptadiencarbonsäure $C_8H_8O_2Br_2 = C_7H_7Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei 32° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (δ-Isophenylessigsäure) (Syst. No. 941) und Brom in Chloroform (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 124; vgl. EINHORN, TAHARA, *B.* **26**, 331). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 135° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Chloroform, CS_2 und heißem Alkohol, sehr leicht in Äther (E., T.).

3. ***2-Methyl-cyclohexadien-(x.x)-carbonsäure-(1), 2-Methyl-$\Delta^{x.x}$-dihydrobenzoesäure, Dihydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_6\cdot CO_2H$.

Amid $C_8H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer stets schwach alkal. gehaltenen alkoh. Lösung von o-Toluylsäure-amid mit Natriumamalgam (HUTCHINSON, *B.* **24**, 178). — F: 155—156°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge eine Säure vom Schmelzpunkt 68°.

4. ***Carbonsäure*** $C_8H_{10}O_2 = C_7H_9\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyl-diäthyl-[4-carboxy-hexahydrobenzyl]-ammoniumhydroxyd $\frac{HO\cdot(CH_3)(C_2H_5)_2N\cdot CH_2}{H}\!>\!C\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}\!>\!C\!<\!\frac{CO_2H}{H}$ (cis-Form) (Syst. No. 1884) durch heiße, höchst konz. Kalilauge (EINHORN, PAPASTAVROS, *A.* **310**, 216). — Leicht sublimierbare Nadeln (aus Ligroin). F: 164°. — Entfärbt Permanganat in Sodalösung und Brom in Chloroform.

5. ***Bicyclo-[0.1.4]-hepten-(3)-carbonsäure-(7), Norcaren-(3)-carbonsäure-(7)***[1] $C_8H_{10}O_2 = \frac{HC\cdot CH_2\cdot CH}{HC\cdot CH_2\cdot CH}\!>\!CH\cdot CO_2H$.

2.5-Dibrom-bicyclo-[0.1.4]-hepten-(3)-carbonsäure-(7), 2.5-Dibrom-norcaren-(3)-carbonsäure-(7) $C_8H_8O_2Br_2 = \frac{HC\cdot CHBr\cdot CH}{HC\cdot CHBr\cdot CH}\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zutropfen von 1,2 g Brom zu einer eisgekühlten Lösung von 1 g Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (Syst. No. 941) in 4 ccm CS_2 (BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 994). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 159° bis 160° (Zers.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot, violett, blau, grün, schließlich gelb. — Wird von $KMnO_4$ in Sodalösung sofort oxydiert. Wird von Zinkstaub in Eisessig zu Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) reduziert.

3. Carbonsäuren $C_9H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohexyl-propiolsäure, Hexahydrophenyl-propiolsäure*** $C_9H_{12}O_2 = H_2C\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot C\,⋮\,C\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt 43 g Cyclohexyl-acetylen (Bd. V, S. 117) langsam in ein Gemisch von 10 g Natrium und 100 g Äther ein und behandelt das entstandene Natriumderivat mit trocknem CO_2 (DARZENS, ROST, *C. r.* **149**, 682). — Ölige Flüssigkeit von schwachem Fettgeruch. Kp_6: 138—140°.

Methylester $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_{11}\cdot C\,⋮\,C\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_5: 96° (D., R., *C. r.* **149**, 682).

Äthylester $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot C\,⋮\,C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_5: 105° (D., R., *C. r.* **149**, 682).

2. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-essigsäure-(3), [3-Methyl-cyclohexadien-(2.6)-yl]-essigsäure*** $C_9H_{12}O_2 = H_2C\!<\!\frac{CH_2 —— CH}{C(CH_3):CH}\!>\!C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder ***[3-Methyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäure*** $C_9H_{12}O_2 = H_2C\!<\!\frac{CH_2 —— CH_2}{C(CH_3):CH}\!>\!C:CH\cdot CO_2H$, „Dihydro-m-tolylessigsäure". Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **360**, 27; **365**, 256. — *B.* Man bringt 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit Bromessigsäure-äthylester und Zink in Reaktion, destilliert das Produkt im Vakuum und verseift den erhaltenen Ester mit Natriummethylat (WALLACH, BÖTTICHER, *A.* **323**, 139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—172°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther. — Zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 160° teilweise unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} (Bd. V, S. 119).

Äthylester $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_6\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $CH_3\cdot C_6H_7{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{16}: 125—126° (W., B., *A.* **323**, 139).

Amid $C_9H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot C_6H_7{:}CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt die Säure mit PCl_3 in das Chlorid über und setzt dieses in äther. Lösung mit trocknem Ammoniak um (W., B., *A.* **323**, 140). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 146—147°.

3. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(2), $\Delta^{1.3}$-Dihydro-p-xylylsäure***[2] $C_9H_{12}O_2 = H_2C\!<\!\frac{C(CH_3):CH}{CH_2\cdot C(CH_3)}\!>\!C\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. auch BRÜHL, *B.* **41**, 3717. — *B.* Durch Erwärmen von Dichlor-$\alpha.\beta$-pulenenon (Bd. VII, S. 67) mit überschüssiger alkoh. Kalilauge (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1822). — Platten (aus Petroläther). F: 40—42°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln. — Beginnt bei 155° CO_2 abzuspalten. Nimmt in CS_2 1 Mol. Brom auf. Liefert beim

---

[1] Zur Bezifferung des Norcarens vgl. Bd. V, S. 70.

[2] Bezifferung der p-Xylylsäure s. bei dieser, Syst. No. 942.

Kochen mit verd. Schwefelsäure oder mit wäßr. Oxalsäure $\Delta^{1.3}$-Dihydro-p-xylol. — $AgC_9H_{11}O_2$. Lockeres Pulver; wird schnell dunkel.

Methylester $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3I in Äther (Au., H., *B.* **41**, 1822). — Leicht bewegliches Öl, das allmählich dickflüssiger wird; Kp_{10}: 79—81°; D_4^{18}: 0,9965; D_4^{20}: 0,995; $n_\alpha^{18,2}$: 1,47191; $n_D^{18,2}$: 1,47545; $n_\gamma^{18,2}$: 1,49125 (A., H.). Mol.-Refraktion und Dispersion: A., *B.* **41**, 1831. — Nimmt in CS_2 ein Mol. Brom auf unter Bildung eines krystallinischen Anlagerungsproduktes, das mit siedender alkoh. Kalilauge p-Xylylsäure liefert (A., H.).

4. ***1-Methyl-cyclopentadien-(1.3)-[β-propionsäure]-(3), β-[3-Methyl-cyclopentadien-(2.5)-yl]-propionsäure*** $C_9H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C-CH \\ CH_3\cdot C=CH \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der 4-Methyl-cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-propionsäure-(2) (Syst. No. 968) im Vakuum auf 250° (Duden, Freydag, *B.* **36**, 950). — Nadeln (aus Ligroin). F: 64—65°. Sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel. Verharzt beim Erwärmen mit Wasser.

5. ***γ-Camphylsäure*** $C_9H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C-C-CH_3 \\ | \quad\quad | \\ HC=C \end{matrix} \!\!>\! CH\cdot CO_2H$ (?).

Brom-γ-camphylsäure $C_9H_{11}O_2Br$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C-C-CH_3 \\ | \quad\quad | \\ HC=C \end{matrix} \!\!>\! CBr\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus Dibrom-dihydro-β-camphylsäure (S. 62) durch Digerieren mit methylalkoholischem Kali oder durch Kochen mit Essigsäure oder Diäthylanilin (Perkin, *Soc.* **83**, 870). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Beständig gegen Zn + Eisessig und gegen Natriumamalgam.

6. ***β-Camphylsäure*** $C_9H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C-C-CH_3 \\ | \quad\quad | \\ H_2C-C \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CO_2H$ (?). *B.* Entsteht neben α-Camphylsäure und anderen Produkten, wenn man Sulfocamphylsäure (Syst. No. 1584) mit konz. wäßr. Natronlauge in einer Nickelschale bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf ca. 210° erhitzt (Perkin, *Soc.* **83**, 847; vgl. Damsky, *B.* **20**, 2964). Durch mehrstündiges Kochen von „Chlor-dihydro-β-camphylsäure" (F: 105—106°) (S. 59) (P., *Soc.* **73**, 826) oder „Brom-dihydro-β-camphylsäure" (F: 130—131°) (S. 59) (P., *Soc.* **73**, 828; **83**, 866 Anm.) mit alkoh. Kalilauge. Aus „Iso-brom-dihydro-β-camphylsäure" (F: 137—138°) (S. 61) durch Kochen mit Wasser (P., *Soc.* **83**, 867). — Die Trennung von α- und β-Camphylsäure erfolgt durch langsame Destillation der Lösung in verd. Ammoniak mit Wasserdampf, wobei das Ammoniumsalz der α-Camphylsäure rascher dissoziiert als das der β-Säure (P., *Soc.* **83**, 848). — Farblose Platten (aus verd. Essigsäure). F: 105—106°; Kp_{120}: 192°; siedet unter 740 mm Druck bei ca. 248° unter geringer Zersetzung; beginnt bei 80—90° zu sublimieren, ist leicht flüchtig mit Dampf (P., *Soc.* **83**, 867). Sehr wenig löslich in kaltem, etwas in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (P., *Soc.* **83**, 867). — Färbt sich am Licht und an der Luft gelb (P., *Soc.* **83**, 868). Durch Oxydation in kalter verd. Sodalösung mit $KMnO_4$ unter Einleiten von CO_2 entsteht „Dioxyketodihydro-β-camphylsäure" $C_9H_{14}O_5$ (Syst. No. 1427) (P., *Soc.* **83**, 871). β-Camphylsäure wird in siedender verd. Natronlauge durch Natriumamalgam nicht reduziert (P., *Soc.* **83**, 868). Mit Brom in Chloroform oder Eisessig entsteht Dibrom-dihydro-β-camphylsäure (S. 62) (P., *Soc.* **83**, 870), mit HBr in Eisessig „Iso-brom-dihydro-β-camphylsäure (F: 137—138°) (S. 61) (P., *Soc.* **83**, 866). Beim Erhitzen des Calciumsalzes mit Natronkalk entsteht ein Kohlenwasserstoff C_8H_{12} vom Siedepunkt 133—135° (Damsky, *B.* **20**, 2966). — $AgC_9H_{11}O_2$. Weiß, krystallinisch. Ziemlich lichtbeständig (P., *Soc.* **83**, 868). Löslich in heißem Wasser (D., *B.* **20**, 2965). — $Ca(C_9H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser (D.). — $Ba(C_9H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser (D.).

7. ***α-Camphylsäure*** $C_9H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C——C\cdot CH_3 \\ | \quad\quad \\ HC-CH \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CO_2H$ (?). *B.* Entsteht neben β-Camphylsäure und anderen Produkten, wenn man Sulfocamphylsäure (Syst. No. 1584) mit konz. wäßr. Natronlauge in einer Nickelschale bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf ca. 210° erhitzt (Perkin, *Soc.* **83**, 847; vgl. Kachler, *A.* **169**, 183). Aus Dibrom-dihydro-

isolauronolsäure-äthylester (S. 27) durch Erhitzen mit Diäthylanilin und Verseifen des Reaktionsproduktes (P., *Soc.* **83**, 841, 863). — Trennung von β-Camphylsäure s. bei dieser, S. 83. — Farblose Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Monoklin (v. ZEPHAROVICH, *J.* **1877**, 641; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 755). F: 148° (K.; P., *Soc.* **83**, 849). Destilliert unter 740 mm Druck fast ohne Zersetzung bei 248° (P., *Soc.* **83**, 849). Fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Petroläther und Methylalkohol, leicht in heißem Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Petroläther und Eisessig (P., *Soc.* **83**, 849). — Durch Oxydation in kalter verd. Sodalösung mit $KMnO_4$ unter Einleiten von CO_2 entsteht Trioxy-dihydro-α-camphylsäure (Syst. No. 1132) (P., *Soc.* **83**, 855). Durch Reduktion in siedender verd. Natronlauge mit Natriumamalgam erhält man inaktive α-Campholytsäure und eine Säure $C_{18}H_{28}O_4$ (?) (s. u.) (P., *Soc.* **83**, 853, 855). Mit Brom in Eisessig oder in Chloroform bei 0° im Dunkeln entsteht Dibrom-dihydro-α-camphylsäure (S. 62), mit Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht Tribrom-dihydro-α-camphylsäure (S. 62) (P., *Soc.* **83**, 851); die Lösung in überschüssiger kalter Kalilauge liefert mit Brom eine Verbindung $C_8H_{13}OBr_3$ (s. u.) (P., *Soc.* **83**, 858). Einw. von HBr in Eisessig führt zu einer Dibrom-tetrahydro-α-camphylsäure (S. 27) (P., *Soc.* **83**, 851).

Säure $C_{18}H_{28}O_4$ (?). *B.* Als Nebenprodukt bei der Reduktion von α-Camphylsäure mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **83**, 853, 855). — Krystallinische Krusten (aus Eisessig). Erweicht bei 205° und schmilzt dann allmählich. Siedet unter 45 mm Druck bei 270—290° ohne starke Zersetzung. Leicht löslich in Sodalösung.

Verbindung $C_8H_{13}OBr_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von α-Camphylsäure in überschüssiger Kalilauge bei —5° mit Brom (P., *Soc.* **83**, 858). — Fast farbloses Öl. Kp_{25}: 155° bis 160° (geringe Zers.). — Liefert, mit alkoh. Kali gekocht, ein Monobromid $C_8H_{11}Br$ (s. u.) und ein Dibromid $C_8H_{12}Br_2$ (s. u.).

Verbindung $C_8H_{12}Br_2$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $C_8H_{13}OBr_3$ (s. o.) mit alkoh. Kali (P., *Soc.* **83**, 859). — Kp: 218—220°.

Verbindung $C_8H_{11}Br$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $C_8H_{13}OBr_3$ mit alkoh. Kali (P., *Soc.* **83**, 859). — Kp: 165—167°. — Nimmt leicht Brom auf.

α-Camphylsäure-äthylester $C_{11}H_{16}O_2 = C_8H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen von α-Camphylsäure-chlorid mit Alkohol (PERKIN, *Soc.* **83**, 850). — Kp_{70}: **132°**.

α-Camphylsäure-chlorid $C_9H_{11}OCl = C_8H_{11}\cdot COCl$. *B.* Aus α-Camphylsäure und PCl_3 (P., *Soc.* **83**, 850). — Kp_{60}: 138—140°.

Brom-α-camphylsäure $C_9H_{11}O_2Br$ = (CH₃)₂C——C·CH₃ | ⟩C·CO₂H (?) HC—CBr [Strukturformel: $(CH_3)_2C$—$C\cdot CH_3$; HC—CBr; $\rangle C\cdot CO_2H$ (?)]. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von Dibrom-dihydro-α-camphylsäure (S. 62) in Eisessig zum Sieden (P., *Soc.* **83**, 852). — Platten (aus Petroläther). F: 107°.

4. Carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***3.5-Dimethyl-cycloheptadien-(1.5)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH \\ | \\ CH_3\cdot C{=\!=}CH\cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 3.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(2.5.7)-carbonsäure (1) (Syst. No. 943) in Sodalösung mit 3%igem Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 in der Kälte und kocht die entstandene ölige Säure ½ Stunde mit überschüssiger Natronlauge (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 30). — Farblose Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 123°. — Gibt mit Brom in Eisessig eine bei 175° schmelzende Verbindung.

Amid $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem öligen Chlorid der 3.5-Dimethyl-cycloheptadien-(1.5)-carbonsäure-(1) mit konz. wäßr. Ammoniak (B., D., *A.* **358**, 31). — Blättchen (aus Wasser). F: 101°. — Verharzt an der Luft unter Gelbfärbung.

2. ***Derivat einer 3.5-Dimethyl-cycloheptadien-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CO_2H$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindungen.***

x.x-Dibrom-3.5-dimethyl-cycloheptadien-(x.x)-carbonsäure-(1) $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_7H_5Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(2.5.7)-carbonsäure-(1) und Brom in Eisessig (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 28). — Weißes Krystallpulver (aus Äther). Färbt sich oberhalb 100° gelb und zersetzt sich bei 185°. — Färbt sich am Licht gelb.

3. ***4-Methoäthyl-cyclohexadien-(1.5)-carbonsäure-(1), $\Delta^{1.5}$-Dihydrocuminsäure***[1] $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot HC\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CH \\ CH{=}CH \end{matrix}\rangle C\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem $\Delta^{1.5}$-Dihydro-

[1]) Bezifferung der Cuminsäure s. bei dieser, Syst. No. 943.

cuminaldehyd (Bd. VII, S. 152) durch Oxydation mit Silberoxyd (WALLACH, *A.* **340**, 5). — Schmilzt etwas oberhalb 130°.

4. ***4-Methoäthyl-cyclohexadien-(1.x)-carbonsäure-(1), Dihydrocuminsäure aus l-Nopinsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 g l-Nopinsäure (Syst. No. 1054) mit 80 ccm Wasser und 80 ccm Schwefelsäure von 25% auf dem Wasserbad (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1926). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 130—133°; Kp_{14}: 176°; sublimiert über 100° (B., V.). Leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin, sehr wenig in Wasser (B., V.). — Bei der Oxydation mit stark alkal. Kaliumferricyanidlösung entsteht Cuminsäure (B., V.). Bromwasserstoff wird in Eisessig unter Bildung einer Säure $C_{10}H_{15}O_2Br$ vom Schmelzpunkt 154—155° (S. 64) addiert (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **71**, 470). — $AgC_{10}H_{13}O_2$. Nädelchen; sehr wenig löslich in Wasser (B., V.).

5. ***„Dihydrocuminsäure" $C_{10}H_{14}O_2$ aus dem „Dihydrocuminalkohol" des Gingergrasöles;*** Struktur: $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}C-C\\C-C\end{matrix}>C-CO_2H$ [1]). *B.* Neben „Dihydrocuminaldehyd" (Bd. VII, S. 158) aus „Dihydrocuminalkohol" (Bd. VI, S. 97) mit Chromsäuremischung (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **71**, 469). Aus „Dihydrocuminaldehyd" mit ammoniakalischer Silberlösung (W., H., *Ch. Z.* **28**, 1143; *J. pr.* [2] **71**, 469). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130—131°. — Wird durch wäßr. Ferricyankaliumlösung nicht verändert. Bei vorsichtigem Erwärmen mit verd. Salpetersäure (D: 1,2) entsteht Cuminsäure, beim Eintragen in gekühlte rauchende Salpetersäure 3-Nitro-cuminsäure. Bromwasserstoff wird in Eisessig unter Bildung einer Säure $C_{10}H_{15}O_2Br$ vom Schmelzpunkt 175° (S. 64) addiert. — $AgC_{10}H_{13}O_2$. Krystalle.

6. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH-CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH-CH_2\end{matrix}>C:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH-CH\end{matrix}>C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des p-Menthadien-(1·x)-als-(9) (Bd. VII, S. 158) aus β-Terpineol-nitrosochlorid mit alkal. Silberlösung (WALLACH, SCHMITZ, *A.* **345**, 134). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 74°. — $AgC_{10}H_{13}O_2$.

7. ***1.5-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-essigsäure-(3), [3.5-Dimethyl-cyclohexadien-(1.5)-yl-(1)]-essigsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH\\C(CH_3)=CH\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder ***[3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\C(CH_3)=CH\end{matrix}>C:CH\cdot CO_2H$ [2]). *B.* Der Äthylester entsteht, wenn man 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 59) mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Reaktion bringt und das Produkt mit verd. Schwefelsäure zersetzt; man verseift durch 4-stdg. Kochen mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat (WALLACH, *A.* **323**, 142). — Krystalle (aus Methylalkohol oder Aceton). F: 150—152°. Kp_{15}: 170°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. — Spaltet beim Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr CO_2 ab. Beim Destillieren mit Natronkalk entsteht neben anderen Produkten Mesitylen. Addiert Brom in Eisessiglösung. — $AgC_{10}H_{13}O_2$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $(CH_3)_2C_6H_6:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{18}: 136—137° (W., *A.* **323**, 141).

Amid $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2C_6H_6:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man verwandelt die Säure mit PCl_3 in das Chlorid und behandelt dieses in trockner äther. Lösung mit NH_3 (W., *A.* **323**, 143). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 126—127°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol.

8. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{14}O_2 = HC<\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\CH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

5-Chlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäure-(2), δ-Chlor-cyclogeranioladien-carbonsäure $C_{10}H_{13}O_2Cl = ClC<\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\CH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Isophoroncarbonsäure-äthylester und PCl_5; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Luftabschluß (MERLING, D. R. P. 175587; *C.* **1906** II, 1694).

---

[1]) Vgl. die Anm. 2 in Bd. VII, S. 158.

[2]) Vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von AUWERS, *B.* **43**, 3094.

— Prismen (aus Essigester oder Benzol). — Wird an der Luft leicht oxydiert (M.). Gibt in alkoh.-alkal. Lösung mit Natrium als Hauptprodukt Δ^4-Cyclogeraniumsäure (S. 66) (M.), daneben Δ^3- und Δ^2-Cyclogeraniumsäure (M., WELDE, *A.* **366**, 129).

Äthylester $C_{12}H_{17}O_2Cl = (CH_3)_3C_6H_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Farbloses und geruchloses Öl. Kp_6: 108° (M., D. R. P. 175587; *C.* **1906 II**, 1694). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und absorbiert an der Luft Sauerstoff unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Mit Natrium und Alkohol entstehen Δ^4-Cyclogeraniumsäure-äthylester und ein Carbinol $(CH_3)_3C_6H_6 \cdot CH_2 \cdot OH$.

9. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_2$ ***der Struktur*** C<(C—C=C)(C—C)>C·CO_2H (mit C C am Ring). Über eine Cyclogeranioladiencarbonsäure $C_{10}H_{14}O_2$ mit unbekannter Lage der Doppelbindungen (Nadeln aus Benzol-Ligroin, F: 117—118°) vgl. MERLING, WELDE, *A.* **366**, 215, Anm. 74.

10. ***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)-carbonsäure-(2), Myrtensäure*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitril entsteht durch halbstündiges Kochen von Myrtenaloxim (Bd. VII, S. 161) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; man verseift es mit alkoh. Kalilauge (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 1371). — Krystalle (aus Wasser). F: 54°. Kp_9: 148°. — Gibt beim Kochen mit Natrium und Amylalkohol Dihydro-myrtensäure.

HC=C(CO_2H)—CH | CH_2 | H_2C—CH——C$(CH_3)_2$

Methylester $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3I (S., B., *B.* **40**, 1371). — Kp_9: 99°. D^{20}: 1,022. n_D: 1,48616.

Nitril $C_{10}H_{13}N = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CN$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{10}: 100—102°; D_{20}: 0,967; n_D: 1,49192; α_D: +44° 30′ (l = 10 cm) (S., B., *B.* **40**, 1371).

11. ***2.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(1), Dehydrocamphenilsäure, Tricyclensäure*** („Tricyclencarbonsäure") $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KOMPPA, HINTIKKA, *B.* 41, 2748. — *B.* Aus Camphenylsäure (Syst. No. 1054) durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 53) oder durch mehrtägiges Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad und darauf folgende langsame Destillation mit Wasserdampf (MAJEWSKI, WAGNER, Ж. **29**, 124; *C.* **1897 I**, 1056). Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten, wenn man Camphen mit verd. Salpetersäure oxydiert und das saure Gemisch mit Wasserdampf destilliert (JAGELKI, *B.* **32**, 1498; KOM., HI.). Aus einer Verbindung $C_{10}H_{15}ON$, die neben anderen Produkten beim Erhitzen von Camphen mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr auf 100° entsteht (vgl. in Bd. VII, Berichtigungsverzeichnis, die Berichtigung zu Bd. V, S. 159), durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 : 3) (KONOWALOW, Ж. **38**, 719; *C.* **1907 I**, 42). Aus der Säure $C_{10}H_{15}O_3N$ (Bd. V, S. 161), die durch Behandeln von Camphen mit N_2O_5 in Chloroform entsteht, durch Erhitzen mit konz. Kalilauge oder durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (DEMJANOW, Ж. **33**, 286; *C.* **1901 II**, 346). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 50 g „Camphenilnitrit" (Bd. V, S. 161) bei 0° in 250 ccm konz. Schwefelsäure löst, das Reaktionsprodukt auf 750 g Eis gießt und mit Wasserdampf destilliert (BREDT, MAY, *Ch. Z.* **33**, 1265). — Täfelchen (aus Äther, Benzol oder verd. Alkohol). F: 147,5—148° (MA., W.; J.), 148° (KOM., HI.), 148,5—149° (KON.). Destilliert unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 262—264° (KOM., HI.). Kp_{12}: 145° (J.). Sehr wenig löslich in Wasser (MA., W.); löst sich bei 15° in 5400 Tln. Wasser (KOM., HI.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther (KOM., HI.), löslich in Benzol und Petroläther (KON.). — Entfärbt $KMnO_4$ selbst bei längerem Stehen nicht (MA., W.; KOM., HI.). — $NaC_{10}H_{13}O_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Nadeln (KON.). — $AgC_{10}H_{13}O_2$. Schwer löslich in Wasser (KON.), lichtbeständig (KOM., HI.). — $Ca(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 3 H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser) (KOM., HI.). — $Pb(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 2 H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (KOM., HI.).

CH | HC——C·CO_2H | CH_2 | H_2C—CH—C$(CH_3)_2$

Äthylester $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Äthylalkohol (KONOWALOW, Ж. **38**, 720; *C.* **1907 I**, 42). Aus dem Silbersalz durch Kochen mit C_2H_5I in Benzol (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **41**, 2750). — Flüssigkeit von intensivem Estergeruch. Kp_{10}: 100—101°; D^{20}: 1,0143 (KOM., H.); $D_0^{16,5}$: 1,0215 (KON.). n_D^{20}: 1,47299 (KOM., H.); $n_D^{18,5}$: 1,47466 (KON.).

Chlorid $C_{10}H_{13}OCl = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot COCl$. *B.* Bei Einw. von PCl_3 auf die freie Säure (KONOWALOW, Ж. **38**, 719; *C.* **1907 I**, 42). — F: 37,5—38,5°. Kp_{15}: 116—117°; Kp_{745}: 229—230°. Löslich in Äther. — Wird durch Wasser ziemlich schnell in die Säure zurückverwandelt.

Amid $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung des Chlorids (KONOWALOW, Ж. **38**, 721; *C.* **1907** I, 42). Durch Erwärmen der Säure mit PCl_3 und Eingießen des Reaktionsproduktes in kaltes konz. wäßr. Ammoniak (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **41**, 2750). — Blättchen (aus Benzol). F: 114,5 (KOM., H.), 114,5—115,5° (KON.). Leicht löslich in Benzol (KON.), leicht in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (KOM., H.).

12. ***1.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(2), Teresantalsäure*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 3106; S., *B.* **43**, 1897. — *V.* Im ostindischen Sandelholzöl im freien Zustande (ca. 0,5%) (MÜLLER, *Ar.* **238**, 374, 382; vgl. GUERBET, *C. r.* **130**, 419). — Zur Isolierung der Säure aus Sandelholzöl behandelt man die bei dessen Destillation erhaltenen Vorläufe mit verd. Natronlauge, sättigt die alkal. Lösung mit CO_2, äthert zur Entfernung phenolartiger Verunreinigungen wiederholt aus und fällt die Säure schließlich durch Ansäuern mit Mineralsäure (M.). — *B.* Bei der Oxydation des Acetats der Enolform des Noreksantalals (Bd. VI, S. 551) mit der 3½ Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ in feuchtem Aceton (SEMMLER, ZAAR, *B.* **43**, 1892). — Prismen (aus Alkohol). F: 157° (G.; M.; S., B., *B.* **40**, 3103). Kp_{28}: 183° (G.); Kp_{11}: ca. 150° (M.). Flüchtig mit Dampf (G.). $[\alpha]_D^{18}$: —70° 24′ (in 25%iger alkoh. Lösung) (S., B., *B.* **40**, 3103). — Sehr beständig gegen Permanganat (M.). Liefert bei Einw. von Chlorwasserstoff in Methylalkohol Hydrochlorteresantalsäure (S. 75) (M.; S., B., *B.* **40**, 3104). Bei mehrstündigem Kochen mit verd. Schwefelsäure wird Santen (Bd. V, S. 125) gebildet (M.). Beim Kochen mit Ameisensäure entstehen das linksdrehende Formiat des akt. Santenols (Bd. VI, S. 53) und ein Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 2461) (S., B., *B.* **40**, 4466). Trockne Destillation des Calciumsalzes für sich oder mit Calciumacetat führt zur Bildung eines Kohlenwasserstoffs C_7H_{10} (Bd. V, S. 116) (M.). — Natriumsalz. Schwer löslich in Natronlauge (M.). — Kaliumsalz. Perlmutterglänzende Krystallmasse (G.). — $AgC_{10}H_{13}O_2$. Sehr wenig löslich (M.). Lichtbeständig (S., B., *B.* **40**, 3102). — $Ca(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle (G.).

H_2C—CH—$C(CH_3)\cdot CO_2H$ | CH_2 | HC—C$\cdot CH_3$ \CH/

Methylester $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Teresantalsäure und CH_3I (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 3102). — Kp_{11}: 85—86°. D^{20}: 1,032. n_D^{20}: 1,47053. α_D: —63° 45′ (l = 10 cm). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Teresantalol (Bd. V, S. 100).

13. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_9H_{13}\cdot CO_2H$ ***aus Pinen.*** *B.* Man zersetzt die aus Pinen und Chromylchlorid entstehende Verbindung $C_{10}H_{16} + 2CrO_2Cl_2$ mit Wasser; der hierbei entstehende Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ geht an der Luft in eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (S. 75) über. Die hieraus erhältliche gebromte Säure $C_{10}H_{15}O_2Br$ kocht man mit Na_2CO_3 (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **93**, 291). — Blättchen (aus Alkohol). F: 144°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $AgC_{10}H_{13}O_2$. Farblose Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser.

5. Carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_2$.

1. ***[4-Isopropyl-cyclohexen-(3)-yliden]-essigsäure, p-Menthadien-(3.1(7))-carbonsäure-(7)*** $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C<^{CH\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester wird erhalten, wenn man Sabinaketon (Bd. VII, S. 69) mit Bromessigsäuremethylester und Zink in Benzol behandelt und das Kondensationsprodukt 1 Stde. mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhitzt; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (WALLACH, *A.* **362**, 287; vgl. *A.* **357**, 68). — Weiße blättrige Krystallmasse (aus Ligroin). F: 67—68° (W., *A.* **362**, 287). — Zerfällt bei langsamer Destillation im Wasserstoffstrom unter gewöhnlichem Drucke in CO_2 und β-Terpinen (W., *A.* **357**, 69; **362**, 288). — $AgC_{11}H_{15}O_2$ (W., *A.* **357**, 68).

2. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(6)-carbonsäure-(2), p-Menthadien-(6.8(9))-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{16}O_2 =$
$CH_3\cdot C<^{CH\text{———}CH_2}_{CH(CO_2H)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

6-Chlor-1-methyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(6)-carbonsäure-(2)-nitril, 6-Chlor-2-cyan-p-menthadien-(6.8(9)) $C_{11}H_{14}NCl =$
$CH_3\cdot C<^{CCl\text{———}CH_2}_{CH(CN)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Man erwärmt 1-Methyl-4-methoäthenyl-2-cyan-cyclohexanon-(6) (Syst. No. 1285) in Äther mit PCl_5, verdampft den Äther und erhitzt den Rückstand mit überschüssigem Chinolin auf 200° (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 956). — Farbloses Öl. Kp: 268—270° (geringe Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. $AgNO_3$ 1-Methyl-4-methoäthenyl-2-cyan-cyclohexanon-(6) zurück.

3. ***1-Methyl-5-äthyl-cyclohexadien-(1.3)-essigsäure-(3), [3-Methyl-5-äthyl-cyclohexadien-(2.6)-yl-(1)]-essigsäure*** $C_{11}H_{16}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(C_2H_5)\cdot CH\\C(CH_3)=\!=CH\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters, der durch Kondensation von 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen-(6)-on-(5) mit Bromessigsäureäthylester und Zink entsteht (WALLACH, *A.* **323**, 146). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—143°. — Gibt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, neben 1.3-Dimethyl-5-äthyl-benzol. — $AgC_{11}H_{15}O_2$.

Äthylester $C_{13}H_{20}O_2$ = $(CH_3)(C_2H_5)C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Siedet im Vakuum bei 145—147° (W., *A.* **323**, 146).

Amid $C_{11}H_{17}ON$ = $(CH_3)(C_2H_5)C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von NH_3 auf das mittels PCl_3 gewonnene Säurechlorid (W., *A.* **323**, 147). — F: 123°.

4. {***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)-yl-(2)***}***-essigsäure*** $C_{11}H_{16}O_2$ (Formel I) oder {***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptyliden-(2)***}***-essigsäure***



$C_{11}H_{16}O_2$ (Formel II). *B.* Der Äthylester entsteht, wenn man Nopinon und Bromessigsäureäthylester in Benzollösung bei Gegenwart von Zink kondensiert und dem gebildeten Oxyester nach Entfernung des Benzols durch zweistündiges Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 150—160° Wasser entzieht; durch Verseifung erhält man die Säure (WALLACH, *A.* **357**, 51). — Sirupöse Flüssigkeit. Siedet unter 13 mm Druck zwischen 190° und 210° (W., *A.* **357**, 52). — Verliert bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke CO_2 und liefert Ld-Fenchen (WALLACH, *A.* **363**, 3). — $AgC_{11}H_{15}O_2$ (W., *A.* **357**, 52).

5. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(3), Bornylencarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C-C(CH_3)-CH$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C-CH——C\cdot CO_2H$

B. Aus der trans-Borneolcarbonsäure oder reichlicher aus der cis-Borneolcarbonsäure (Syst. No. 1054) durch langsame Destillation im Vakuum (BREDT, BURKHEISER, *A.* **348**, 206; BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 31). Man kocht die cis- oder die trans-Borneolcarbonsäure oder das Gemisch beider mit Acetylchlorid und destilliert das rohe Acetylderivat im Vakuum (BR., S.). — Farblose, plattenförmige Krystalle (aus Aceton), Nadeln (aus heißem Wasser). F: 112—113° (BR., BU.; BR., S.). Bei etwas höherer Temperatur in feinen, schwach zimtsäureartig riechenden Nadeln sublimierend (BR., S.). Kp_{13}: 158° (BR., S.). Leicht löslich in Aceton, schwer in heißem Wasser (BR., S.). — Liefert mit $2^1/_2\%$iger $KMnO_4$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur neben anderen Produkten Camphersäure und eine bei 208—209° schmelzende Säure $C_{11}H_{16}O_4$ (Syst. No. 1398) (BR., S.). Salpetersäure (D: 1,27) oxydiert in der Wärme zu Camphersäure (BR., S.). Addiert HBr bei längerem Stehen in Eisessig größtenteils unter Bildung von 2-Brom-camphan-carbonsäure-(3) (S. 77), während mit gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure 3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(6) (S. 77) entsteht (BR., S.). — $AgC_{11}H_{15}O_2$. Ziemlich lichtbeständig, schwer löslich in Wasser (BR., BU.). — $Ca(C_{11}H_{15}O_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (BR., BU.). In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (BR., S.).

Anhydrid $C_{22}H_{30}O_3$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\C\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C\end{matrix}\begin{matrix}HC\\ \end{matrix}>C_8H_{14}$. *B.* Neben Bornylencarbonsäure bei der Destillation von Acetyl-trans-borneolcarbonsäure (Syst. No. 1054) im Vakuum (BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 34). — Krystalle (aus Methyl- oder Äthylalkohol). F: 97°. Kp_{15}: 220° bis 225°.

6. ***1.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-essigsäure-(2), Noreksantalsäure*** $C_{11}H_{16}O_2$ =

$H_2C—CH—C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / CH_2 / $HC——C(CH_3)$ / CH

Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1898. — *B.* Aus dem tricyclischen Noreksantalal (Bd. VII, S. 164) durch Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung oder mit Sauerstoff in verd. Sodalösung (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1910**, S. 103, 104). Aus dem Acetat der Enolform des Eksantalals (Bd. VI, S. 553) durch Oxydation mit der $3^1/_2$ Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ (SEMMLER, *B.* **43**, 1724). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 93° (SE.). Kp_{10}: 143—145° (SE.). α: —12,3° (in 50%iger alkoh. Lösung; l = 10 cm) (SE.); $[\alpha]_D$: —33° 17′ (in Alkohol, p = 13,8) (SCH. & Co.). — $AgC_{11}H_{15}O_2$ (SCH. & Co.).

Methylester $C_{12}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2C_7H_7\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (SEMMLER, *B.* **43**, 1724). — Kp_{10}: 102—104° (S.; S., ZAAR, *B.* **43**, 1891).

D^{20}: 1,0228 (S., Z.). n_D: 1,47348 (S.; S., Z.). Mol.-Refr.: S. α_D: $-25,5^0$ (l = 10 ccm) (S.; S., Z.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht tricyclisches Noreksantalol (Bd. VI, S. 102).

7. ***Carbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2H$. *B.* Neben einer bei 85—86° schmelzenden Oxycarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ beim Erwärmen von Nopinolessigsäure (Syst. No. 1054) mit $KHSO_4$ (WALLACH, *A.* **363**, 8). In kleiner Menge bei der trockenen Destillation der Nopinolessigsäure (W., A. **368**, 6 Anm.). — F: 174—175°. Flüchtig mit Wasserdampf.

8. ***Anhydrofenchocarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Destillation von α- oder β-Fenchocarbonsäure (Syst. No. 1054) unter gewöhnlichem Druck (WALLACH, *A.* **300**, 298, 304; vgl. *A.* **284**, 329). Aus α-Fenchocarbonsäure auch durch Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd (W., *A.* **300**, 299). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 175°; Kp: 275—277°; flüchtig mit Wasserdampf; sehr wenig löslich in Wasser (W., *A.* **300**, 299). Linksdrehend (W., *A.* **284**, 330). — Wird durch $KMnO_4$ ziemlich langsam oxydiert, in saurer Lösung rascher als in alkal. (W., *A.* **300**, 299). — $AgC_{11}H_{15}O_2$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (W., *A.* **284**, 330). — $Pb(C_{11}H_{15}O_2)_2$. Unlöslich in Äther (W., *A.* **300**, 299).

9. ***Carbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von Bornylencarbonsäure (S. 88) mit HBr in Eisessig und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Sodalösung wird neben 2-Brom-camphan-carbonsäure-(3) eine Oxycarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ vom Schmelzpunkt 169° (Syst. No. 1054) erhalten; diese geht bei längerem Kochen in wäßr. Lösung in eine Säure $C_{11}H_{16}O_2$ über (BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 42). — Nadeln (aus Wasser). F: 55°. Leicht löslich in heißem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — Entfärbt in alkal. Lösung $KMnO_4$-Lösung.

6. Carbonsäuren $C_{12}H_{18}O_2$.

1. ***Carbonsäure*** $C_{12}H_{18}O_2$ ***der Struktur***

```
              C—C—C
            C<      >C—C—CO2H.
     C
      >C——C—C
     C
```

B. Durch Verseifung ihres Äthylesters, der durch Einw. von Bromessigsäureäthylester auf Carvenon in Gegenwart von Zink entsteht (WALLACH, THÖLKE, *C.* **1902** I, 1294; *A.* **323**, 157). — Kp_{17}: 175—180° (teilweise Zers.). — Spaltet beim Erhitzen im Einschlußrohre auf 250—260° leicht CO_2 ab unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{11}H_{18}$ (Bd. V, S. 167). — $AgC_{12}H_{17}O_2$.

Äthylester $C_{14}H_{22}O_2 = C_{11}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{16}: 135° bis 137° (W., TH., *C.* **1902** I, 1294; *A.* **323**, 156).

2. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2 oder 3)-[β-acrylsäure]-(2), β-[2.2.6-Trimethyl-cyclohexen-(6 oder 5)-yl]-acrylsäure, Cyclocitrylidenessigsäure*** $C_{12}H_{18}O_2 = H_2C{<}{CH_2-C(CH_3) \atop CH_2\cdot C(CH_3)_2}{>}C\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$ oder $H_2C{<}{CH=C(CH_3) \atop CH_2\cdot C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$ oder Gemisch beider. *B.* Aus Citrylidenessigsäure (Bd. II, S. 499) durch Behandlung mit einem Gemisch von konz. Phosphorsäure und Schwefelsäure (VERLEY, D. R. P. 153575; *C.* **1904** II, 677). — Dicker, allmählich krystallisierender Sirup. Geruchlos. — Gibt mit CH_3.MgBr in Äther Cyclocitryliden-tert.-butylalkohol (Bd. VI, S. 103) (BAYER & Co., D. R. P. 166898; *C.* **1906** I, 720).

Methylester $C_{13}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclocitrylidenessigsäure durch Esterifizierung oder aus Citrylidenessigsäuremethylester durch Behandlung mit einem Gemisch von konz. Phosphorsäure und Schwefelsäure (VERLEY, D. R. P. 153575; *C.* **1904** II, 677). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Resedageruch. Kp_{17}: 138° (V., D. R. P. 153575). — Gibt mit $CH_3\cdot MgI$ in Äther Cyclocitryliden-tert.-butylalkohol (V., D. R. P. 160834; *C.* **1905** II, 179).

Äthylester $C_{14}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Besitzt Veilchengeruch; Kp_{17}: 141° (VERLEY, D. R. P. 153575; *C.* **1904** II, 677).

Nitril $C_{12}H_{17}N = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH{:}CH\cdot CN$. *B.* Aus Citrylidenessigsäurenitril durch Behandlung mit einem Gemisch von konz. Phosphorsäure und Schwefelsäure (VERLEY, D. R. P. 153575; *C.* **1904** II, 677). — Hellgelbe Flüssigkeit. Der Geruch erinnert an Jonon. Kp_{17}: 141°.

3. ***Bicyclische Eksantalsäure, Bicycloeksantalsäure*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_{11}H_{17}\cdot CO_2H$. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1722. — *B.* Durch Verseifen des Hydrochlorbicycloeksantalsäure-methylesters $C_{13}H_{21}O_2Cl$ (S. 79) mit 10 %iger alkoh. Kalilauge (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1139). — F: 64° (S., B.). Kp_9: 164—166° (S., B.); $Kp_{10,5}$: 168—169° (S., *B.* **41**, 1492). D^{25}: 1,058; n_D: 1,50327 (S.). $[\alpha]_D$: $-41,81^0$ (in Alkohol) (S., B.). — Ist gegen

Oxydationsmittel ($KMnO_4$, Ozon) wesentlich weniger beständig als die Tricycloeksantalsäure (S., B.).

Methylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Bicycloeksantalsäure und CH_3I (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1140). — Kp_9: 125—128°. D^{20}: 1,0191. n_D: 1,48809. α_D: —27° (l = 10 cm). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bicyclisches Eksantalol (Bd. VI, S. 102).

4. ***1.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-[β-propionsäure]-(2) (?), tricyclische Eksantalsäure, Tricycloeksantalsäure*** $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1898. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Roh-Santalol (Bd. VI, S. 555) durch Oxydation mit Ozon in Benzollösung bei Gegenwart von Wasser (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1135) oder mit wäßr. $KMnO_4$ (S., B., *B.* **40**, 1133). Das Nitril entsteht aus dem Oxim des tricyclischen Eksantalals (Bd. VII, S. 166) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid; man verseift es mit alkoh. Kalilauge (S., B., *B.* **40**, 1137). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Eisessig + Wasser). F: 71—72°; Kp_{10}: 165—167° (S., B., *B.* **40**, 1133). $Kp_{9,5}$: 163° bis 165°; D^{15}: 1,0482; n_D: 1,49383 (SEMMLER, *B.* **41**, 1491). Drehung schwankend (S., B., *B.* **40**, 1134). — Wird durch $KMnO_4$ nur außerordentlich langsam weiter oxydiert, durch Ozon dagegen nicht angegriffen; bleibt beim Überleiten über reduziertes Kupfer bei 500° im CO_2-Strome, sowie in der Kalischmelze größtenteils unverändert (S., B., *B.* **40**, 1136). Gibt beim Kochen mit 25°/₀iger Schwefelsäure oder beim Behandeln mit 50°/₀iger Schwefelsäure in der Kälte ein Lacton $C_{12}H_{18}O_2$ (Syst. No. 2461) (S., B., *B.* **40**, 1142). Das Kupfersalz liefert bei der Destillation im Vakuum unveränderte Tricycloeksantalsäure (S., B., *B.* **40**, 1136). Destillation des Calciumsalzes: S., B., *B.* **40**, 1136.

CH_2—CH—C(CH_3)·CH_2·CH_2·CO_2H | CH_2 | CH—CH—C·CH_3 (?)

Methylester $C_{13}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Tricycloeksantalsäure und CH_3I (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1134). — Kp_{10}: 125—128°. D^{20}: 1,0164. n_D: 1,47838. Drehungsvermögen schwankend. — Liefert bei der Reduktion mit absol. Alkohol und Natrium tricyclisches Eksantalol (Bd. VI, S. 103).

Amid $C_{12}H_{19}ON = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Tricycloeksantalsäure durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° (S., B., *B.* **40**, 1134). — F: 106°.

Nitril $C_{12}H_{17}N = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Kp_{10}: 114° bis 120° (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1137), 124—128° (S., *B.* **41**, 1491). D^{15}: 0,9904 (S.); D^{20}: 1,002 (S., B.). n_D^{15}: 1,48809 (S.); n_D^{20}: 1,4881 (S., B.). α_D: +14° 15′ (l = 10 cm) (S.).

7. Carbonsäuren $C_{13}H_{20}O_2$.

1. ***Santalensäure*** $C_{13}H_{20}O_2$ s. bei Rohsantalol, Bd. VI, S. 556.
2. ***Abieninsäure*** $C_{13}H_{20}O_2$ s. Syst. No. 4740.
3. ***Piceapimarinsäure*** $C_{13}H_{20}O_2$ s. Syst. No. 4740.

8. Pimarinsäure $C_{14}H_{22}O_2$ s. Syst. No. 4740.

9. Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ s. bei ostindischem Sandelholzöl, Syst. No. 4728.

10. α- und β-Piceapimarolsäuren $C_{25}H_{44}O_2$ s. Syst. No. 4740.

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

In diese Reihe gehören die einfachsten aromatischen Carbonsäuren, die als Kerncarbonsäuren und arylierte Fettsäuren unterschieden werden können.

Physikalische Eigenschaften aromatischer Carbonsäuren. Löslichkeit in Wasser: PAUL, *Ph. Ch.* **14**, 111; VAUBEL, *J. pr.* [2] **52**, 72. Beeinflussung der Löslichkeit wenig löslicher aromatischer Carbonsäuren durch Salze und Nichtelektrolyte: HOFFMANN, LANGBECK, *Ph. Ch.* **51**, 389; PHILIP, *Soc.* **87**, 987; PHILIP, GARNER, *Soc.* **95**, 1466. Kryoskopisches Verhalten aromatischer Carbonsäuren in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 369, in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1617. — Molekularrefraktion: EIJKMAN, *R.* **12**, 178, 184. —

Verbrennungswärme: STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 128; STOHMANN, *J. pr.* [2] **53**, 365; vgl. auch LEMOULT, *C. r.* **137**, 656. — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 333. — Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 343; *Ph. Ch.* **3**, 246, 254, 269; BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 386; EULER, *Ph. Ch.* **21**, 257; SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 512, 517; HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 360; WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 289; WHITE, JONES, *Am.* **42**, 529. Leitfähigkeit in verflüssigtem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 1416, 1421. Leitvermögen der Salze von Benzoesäure und von halogenierten Benzoesäuren: TINGLE, *Am. Soc.* **21**, 792. Affinitätskonstanten, nach Lichtabsorptionsmethoden (Vergleich mit farbigen Säuren) bestimmt: LELLMANN, SCHLIEMANN, *A.* **270**, 215; **274**, 150, 158; VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 162; SALM, *Ph. Ch.* **63**, 99. Geschwindigkeit der Absorption von NH_3 durch aromatische Carbonsäuren: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 304; HANTZSCH, WIEGNER, *Ph. Ch.* **61**, 480. Salzbildung mit organischen Basen: LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 583. Krystallwassergehalt der Salze verschieden substituierter Benzoesäuren: SALZER, *A.* **223**, 21; *B.* **30**, 1496; *C.* **1898** I, 209.

Chemisches Verhalten aromatischer Carbonsäuren. Vergleichende Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion aromatischer Carbonsäuren: METTLER, *B.* **38**, 1745; **39**, 2933. — Über Additionsverbindungen verschieden substituierter aromatischer Carbonsäuren mit H_2SO_4 vgl. HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 350. Zersetzung aromatischer Carbonsäuren beim Erhitzen mit überschüssiger H_2SO_4 oder mit Glycerin: OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817. Über Abspaltung von CO_2 aus di-o-substituierten aromatischen Carbonsäuren beim Erhitzen mit Phosphorsäure (bezw. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure) vgl. KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1555. Über Abspaltung von CO aus arylierten Fettsäuren beim Lösen oder Erhitzen mit konz. Schwefelsäure: BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 655; BI., REINCKE, *B.* **38**, 839; BI., v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 59; BI., MAURON, *B.* **40**, 4370; BI., v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1665. — Vergleichende Untersuchungen über das Schicksal phenylierter Fettsäuren im tierischen Organismus: DAKIN, *C.* **1908** II, 965, 1885; **1909** II, 638.

Ester der aromatischen Carbonsäuren. Geschwindigkeit und Gleichgewicht bei der Esterbildung durch direkte Einw. von Alkoholen auf im Kern oder in der Seitenkette Carboxyl enthaltende aromatische Säuren: MENSCHUTKIN, *B.* **13**, 162; *A. ch.* [5] **23**, 75; *J. pr.* [2] **25**, 194, 196, 197; *B.* **31**, 1428; vgl. auch die in Bd. II, S. 6 bei den Estern der Fettsäuren gebrachten Zitate. Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die Geschwindigkeit der direkten Esterbildung aus aromatischen Carbonsäuren und Alkoholen: ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1906; *Ph. Ch.* **66**, 289; MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 317. Über den Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von Salzsäure: SHUKOW, *B.* **28**, 3201. Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß eines Kernsubstituenten auf die Geschwindigkeit der Esterbildung aus aromatischen Carbonsäuren und Methylalkohol oder Äthylalkohol in Gegenwart von Salzsäure: PETERSEN, *Ph. Ch.* **16**, 402; V. MEYER, *B.* **28**, 1264; GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 3224; V. MEYER, *Ph. Ch.* **24**, 219; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 220; KAILAN, *A.* **351**, 186; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 9. Untersuchungen und theoretische Betrachtungen über den Einfluß zweier o-Substituenten auf die Geschwindigkeit der Esterbildung aus aromatischen Carbonsäuren und Alkoholen in Gegenwart von Salzsäure (bezw. Schwefelsäure): V. MEYER, *B.* **27**, 510; V. M., SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1580, 3146; V. M., *B.* **28**, 182, 1254; VAN LOON, *B.* **28**, 1270; WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 136; *B.* **28**, 1469, 2535; V. M., *B.* **28**, 2774; WE., *B.* **28**, 3127; V. M., *B.* **28**, 3197; ANGELI, *R. A. L.* [5] **5** I, 84; *C.* **1896** I, 787; WE., *Ph. Ch.* **21**, 302; V. M., *B.* **29**, 831, 838; VAN LOON, V. MEYER, *B.* **29**, 839; V. M., *B.* **29**, 1401; WE., *B.* **29**, 2301; V. M., WÖHLER, *B.* **29**, 2569; WE., *M.* **18**, 635; KRETZER, *B.* **30**, 1943; v. PECHMANN, *B.* **31**, 501; DAVIS, *Soc.* **77**, 42; HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1901** II, 1117; *R.* **21**, 358; KAUFMANN, FRANCK, *B.* **40**, 3999; KAILAN, *M.* **28**, 571; KEHRMANN, *B.* **41**, 4357; ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1895; *Ph. Ch.* **66**, 275; MONTAGNE, *Chemisch Weekblad* **6**, 272; *C.* **1909** I, 1550; MICHAEL, *B.* **42**, 310; MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 317; MICHAEL, WOLGAST, *B.* **42**, 3174. Zur Esterbildung aus phenylierten Fettsäuren und Methylalkohol in Gegenwart von Salzsäure vgl. HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 2777, 2787; SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 83; **75**, 469, 478; SU., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1840; SU., THOMAS, *Soc.* **91**, 1033; GYR, *B.* **41**, 4310; SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 315. — Vergleichende Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Verseifung der Ester im Kern monosubstituierter aromatischer Carbonsäuren durch methylalkoholisches Kali: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 243. Zur Verseifbarkeit der Ester di-o-substituierter aromatischer Carbonsäuren vgl. V. MEYER, *B.* **28**, 1262, 1798 Anm.; WEGSCHEIDER, *B.* **28**, 1473, 2535. Geschwindigkeit der Verseifung der Ester phenylierter Essigsäuren durch methylalkoholisches Kali: GYR, *B.* **41**, 4316.

Magnetisches Drehungsvermögen aromatischer Säureester: PERKIN, *Ph. Ch.* **21**, 578; *Soc.* **69**, 1173, 1237. Verbindungen aromatischer Säureester mit Orthophosphorsäure: RAIKOW, *Ch. Z.* **24**, 368; RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1134.

Aromatische Säurechloride. Vergleichende Untersuchungen über Reaktionsfähigkeit substituierter Benzoylchloride: SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 587.

Aromatische Säureamide. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Fettsäureamiden, Bd. II, S. 7.

Geschwindigkeit und Grenzwert der Amidbildung beim Erhitzen der Ammoniumsalze aromatischer Säuren: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1429; MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903** I, 1121. — Vergleichende Untersuchungen über Hydrolyse substituierter aromatischer Säureamide durch Säuren oder Alkalien: SUDBOROUGH, JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 229; REMSEN, *Am.* **19**, 320; REMSEN, REID, *Am.* **21**, 283, 291; REID, *Am.* **24**, 397.

Zur Konstitution der Metallverbindungen aromatischer Säureamide s. die Angaben bei Fettsäureamiden, Bd. II, S. 7; vgl. auch WHEELER, *Am.* **23**, 457.

Verhalten der Amide der Benzoesäure, Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure gegen absol. Salpetersäure: TAVERNE, *R.* **16**, 253. Verhalten substituierter Benzamide gegen absol. Salpetersäure: MONTAGNE, *R.* **19**, 75; **21**, 376.

Theoretische Betrachtungen und Untersuchungen über die Umwandlungen, welche N-halogenierte aromatische Säureamide bei der Zersetzung mit Alkalien erleiden („HOFMANNsche Reaktion"): HOFMANN, *B.* **18**, 2737; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **8**, 174, 188; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **15**, 109; SWARTZ, *Am.* **19**, 298; FOLIN, *Am.* **19**, 324; VAN DAM, *R.* **18**, 422; VAN DAM, ABERSON, *R.* **19**, 320; GRAEBE, KOSTOWZEW, *B.* **35**, 2748; HANTZSCH, *B.* **35**, 3579; STIEGLITZ, *Am.* **29**, 53; MOHR, *J. pr.* [2] **72**, 297; **73**, 177, 229; SCHROETER, *B.* **42**, 2336.

Aromatische Säurenitrile und Iminoäther. Magnetisches Drehungsvermögen aromatischer Nitrile: PERKIN, *Ph. Ch.* **21**, 598; *Soc.* **69**, 1206, 1244. — Hydrolyse aromatischer Nitrile zu Säuren durch Überführung mittels 90%iger Schwefelsäure in die Amide und Behandeln der schwefelsauren Amidlösung mit Natriumnitrit: BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 368; SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 601. Zum Einfluß zweier o-Substituenten auf die Verseifbarkeit aromatischer Nitrile vgl. KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 208; CAIN, *B.* **28**, 967; V. MEYER, *B.* **29**, 834 Anm. Aromatische Säurenitrile, die in o-Stellung zur CN-Gruppe ein C-haltiges Radikal enthalten, lassen sich durch Alkohol + HCl nicht in Iminoäther überführen (PINNER, *B.* **23**, 2917). Über den Einfluß der Konstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Iminoäther vgl. LANDER, *Soc.* **79**, 695. Hydrolyse der Hydrochloride aromatischer Iminoäther: MC CRACKEN, *Am.* **39**, 586.

Aromatische Säureazide. Zur Umwandlung aromatischer Säureazide in Derivate aromatischer Amine (CURTIUSsche Umlagerung) vgl.: CURTIUS, *B.* **27**, 779; *J. pr.* [2] **50**, 289; STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 228; SCHROETER, *B.* **42**, 2339; STOERMER, *B.* **42**, 3133.

1. Benzolcarbonsäure, Benzoesäure (Acidum benzoicum) $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$.

Geschichtliches.

Die Benzoesäure scheint schon im 16. Jahrhundert als Produkt der Destillation des Benzoeharzes bekannt gewesen zu sein. So erwähnt z. B. ALEXIUS PEDEMONTANUS in seinen „De secretis libri" [Basileae 1560], S. 108 einen „mannaartigen" Stoff, welcher bei der trocknen Destillation des Benzoeharzes übergeht. Deutlicher beschreibt BLAISE DE VIGENÈRE († 1596) in seinem Traité du feu et du sel [Paris] die durch Sublimation des Benzoeharzes erhaltene, in Nadeln krystallisierende Benzoesäure. SCHEELE (vgl. L. CRELL, Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, Bd. III [Leipzig 1781], S. 100) stellte sie auf nassem Wege durch Behandlung des Benzoeharzes mit Kalkwasser dar. Ihre saure Natur beobachteten LEMERY (Cours de Chymie, 9. Aufl. [Paris 1697], S. 607) und NEUMANN (Chymia medica, Bd. I, Teil III [Züllichau 1750], S. 437) und bewiesen SCHEELE und LICHTENSTEIN (vgl. L. CRELL, Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, Bd. IV [Leipzig 1782], S. 9) durch Darst. ihrer Salze. Die Zusammensetzung der Benzoesäure wurde von WÖHLER, LIEBIG (*A.* **3** [1832], 257) festgestellt. Ausführlichere Angaben über Geschichte der Benzoesäure s. bei KOPP, Geschichte der Chemie, Tl. IV [Braunschweig 1847], S. 359 und bei TSCHIRCH, Die Harze und die Harzbehälter, 2. Aufl., Bd. I [Leipzig 1906], S. 66 und Handbuch der Pharmakognosie, Bd. I, Abt. 2 [Leipzig 1910], S. 879.

Vorkommen und Bildungen aus pflanzlichen und tierischen Stoffen.

Benzoesäure tritt frei und verestert in verschiedenen Pflanzenteilen und Pflanzensekreten auf. So findet sich Benzoesäure: Als Ester im Vetiveröl (Öl aus der Wurzel von Andropogon squarrosus (BACON, *C.* **1909** II, 1449; SCHIMMEL & Co., Bericht v. Oktober **1909**, S. 120). Als Gemisch verschiedener Ester (darunter Benzoesäure-benzylester) im Tuberosenöl und Tuberosenblütenöl (HESSE, *B.* **36**, 1467; vgl. SCH. & Co., Ber. v. April **1903**, S. 75; *C.* **1903** I, 1087). An Methylalkohol und Benzylalkohol gebunden im Ylang-Ylang-Öl (SCH. & Co., Ber. v. Okt. **1901**, S. 58; *C.* **1901** II, 1007; Ber. v. Apr. **1902**, S. 64; vgl. GAL, *C. r.* **76**, 1483; *B.* **6**, 824; REYCHLER, *Bl.* [3] **11**, 410, 579, 1046; DARZENS, *Bl.* [3]

27, 84). Als Methylester in einer Cotorinde aus Reyes-Riveralta, Bolivien (HESSE, *J. pr.* [2] **72**, 245). Benzoesäure findet sich in der Rinde von Prunus serotina (POWER, MOORE, *Soc.* **95**, 245). Nach GRÜNZWEIG (*A.* **162**, 225) in den Früchten von Ceratonia siliqua (Johannisbrot). Als Ester in Neroliöl (SCH. & Co., Ber. v. Okt. **1902**, S. 61; *C.* **1902** II, 1208). Benzoesäure findet sich nach SCHWEIZER (*J. pr.* [1] **53**, 441) im Öl aus dem Samen von Evonymus europaea (Spindelbaum). Als Methylester im Nelkenöl (SCH. & Co., Ber. v. Apr. **1902**, S. 44; Ber. v. Apr. **1903**, S. 51; *C.* **1902** I, 1059; **1903** I, 1086; vgl. BOLLAERT, *Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik* **42**, 122). Frei in den Früchten von Vaccinium vitis idaea L. (Preißelbeere) (LOEW, *J. pr.* [2] **19**, 312; MACH, PORTELE, *J.* **1890**, 2195; KANGER, *A. Pth.* **50**, 58; MASON, *Am. Soc.* **27**, 613) und von Vaccinium oxycoccos L. (Moosbeere) (NESTLER, *C.* **1909** I, 1440). Nach BRACONNOT (*A. ch.* [1] **65**, 287) enthält Salvia sclarea Benzoesäure. Freie Benzoesäure findet sich in den Blättern von Pinguicula vulgaris (LOEW, ASO, *Biochem. Centralbl.* **6**, 865). An Harzalkohol gebunden im Harz aus den Früchten von Daemonorops draco Bl. (Palmendrachenblut) (TSCHIRCH, DIETERICH, *Ar.* **234**, 437; vgl. HERBERGER, *Buchners Repertorium für die Pharmacie* **37** [1831], 25), sowie auch in anderen Drachenblutsorten (TSCH., DIE., *Ar.* **234**, 434). Benzoesäureester finden sich in dem aus den Blättern zweier Hechtia-Arten gewonnenem Harzbalsam „Balzamo da Guapilla" (vgl. DRAGENDORFF, Die Heilpflanzen [Stuttgart 1898], S. 108; TSCHIRCH, Die Harze und die Harzbehälter, 2. Aufl., Bd. I [Leipzig 1906], S. 213). Benzoesäure wurde aus dem roten Xanthorrhoea-(Akaroid)-Harz in geringer Menge isoliert (TSCH., HILDEBRAND, *Ar.* **234**, 705; vgl. dazu TSCH., Die Harze und die Harzbehälter, 2. Aufl., Bd. I [Leipzig 1906], S. 257); von LAUGIER (*A. ch.* [1] **76**, 272) und von BAMBERGER (*M.* **14**, 340) auch im gelben Xanthorrhoea-(Akaroid-)Harz gefunden; vgl. jedoch TSCH., HI., *Ar.* **234**, 704. Im Tolubalsam frei, an Benzylalkohol und (in geringer Menge) an Harzalkohol gebunden (TSCH., OBERLÄNDER, *Ar.* **232**, 599; vgl. DEVILLE, *A. ch.* [3] **3**, 155; *A.* **44**, 304; SCHARLING, *A.* **97**, 78; BUSSE, *B.* **9**, 831. Im Perubalsam an Benzylalkohol und (in geringer Menge) an Harzalkohol gebunden (TSCH., TROG, *Ar.* **232**, 97; THOMS, *Ar.* **237**, 28; vgl. STOLTZE, *Berzelius' Jahresber.* **6**, 268; KRAUT, *A.* **152**, 131). Frei und an Benzylalkohol und Harzalkohol gebunden im Quino-Quio-Balsam (aus Myroxylon balsamum Harms, var. punctatum) (HARTWICH, JAMA, *C.* **1909** II, 2017). Frei und an aromatische Alkohole und Harzalkohole gebunden im Cabureibabalsam (aus Myrocarpus fastigiatus und Myrocarpus frondosus (SCHAER, *Ar.* **247**, 183). Frei und an Harzalkohole gebunden im Benzoeharz (TSCH., LÜDY, *Ar.* **231**, 85, 479, 502; ältere Untersuchungen über Vorkommen von Benzoesäure im Benzoeharz sind zitiert bei TSCH., LIE., *Ar.* **231**, 43). Von den verschiedenen Handelssorten enthalten Siambenzoe und Palembangbenzoe neben etwas freier Benzoesäure als Hauptbestandteil Benzoesäureester (TSCH., LÜ., *Ar.* **231**, 473, 512), während in Sumatrabenzoe nur geringe Mengen freier Benzoesäure und keine Benzoesäureester gefunden wurden (TSCH., LÜ., *Ar.* **231**, 85, 502).

Das in verschiedenen Pappelarten vorkommende Glykosid Populin (Syst. No. 4776) spaltet bei der Einw. von verd. Säuren oder von Alkalien Benzoesäure ab (BRACONNOT, *Berzelius' Jahresber.* **11**, 288; PIRIA, *A.* **96**, 377). Benzoesäure entsteht auch bei der hydrolytischen Spaltung einiger Alkaloide; so wird Benzoesäure erhalten bei der Hydrolyse des in den Wurzeln von Aconitum napellus L. enthaltenen Aconitins (Acetyl-benzoyl-aconin) (Syst. No. 4781) (WRIGHT, LUFF, *Soc.* **33**, 152, 319; DUNSTAN, PASSMORE, *Soc.* **61**, 396; FREUND, BECK, *B.* **27**, 727), des in den Wurzeln von Aconitum chasmanthum enthaltenen Indaconitins (Syst. No. 4781) (DU., ANDREWS, *Soc.* **87**, 1625), des in den Wurzeln von Aconitum japonicum enthaltenen Japaconitins (Syst. No. 4781) (WRIGHT, LUFF, *Soc.* **35**, 395; DU., READ, *Soc.* **77**, 55) und Jesaconitins (Syst. No. 4781) (MAKOSHI, *Ar.* **247**, 261), des in den Cocablättern befindlichen Benzoylpseudotropins (Syst. No. 3108) (LIEBERMANN, *B.* **24**, 2338), Benzoylekgonins (Syst. No. 3326) (MERCK, *B.* **18**, 1594; SKRAUP, *M.* **6**, 559) und Cocains (Syst. No. 3326) (WÖHLER, *A.* **121**, 372; LOSSEN, *A.* **133**, 361).

Die vorwiegend im Harn von Pflanzenfressern usw. vorkommende Hippursäure (Syst. No. 920) liefert bei der Hydrolyse mit verd. Säuren oder Alkalien (DESSAIGNES, *C. r.* **21**, 1125; *A. ch.* [3] **17**, 50; *A.* **58**, 323; vgl. FOURCROY, VAUQUELIN, *A. ch.* [1] **31**, 62; LIEBIG, *Ann. d. Physik* **17**, 397) oder bei bakterieller Zersetzung (SEO, *A. Pth.* **58**, 445; VAN DER VELDE, STOKVIS, *A. Pth.* **17**, 200) Benzoesäure. Im Harn von Kaninchen finden sich neben Hippursäure geringe Mengen freier Benzoesäure (WIECHOWSKI, B., *Ph. P.* **7**, 216; vgl. WEYL, ANREP, *H.* **4**, 174; SALKOWSKI, *H.* **7**, 168). Zum Vorkommen freier Benzoesäure im Harn bei pathologischen Zuständen vgl. MINKOWSKI, *A. Pth.* **17**, 447. Benzoesäure wurde auch im Bibergeil (Castoreum) gefunden (WÖHLER, *A.* **67**, 360).

Chemische Bildungen.

Benzoesäure entsteht neben Kohlendioxyd, Ameisensäure, Phthalsäure und anderen Verbindungen beim Behandeln von Benzol mit Braunstein und Schwefelsäure (5 Tle. konz. Schwefelsäure + 1 Tl. Wasser) in der Kälte; gibt man dem Gemenge etwas Ameisensäure

hinzu, so wird mehr Benzoesäure gebildet (CARIUS, *A.* **148**, 51, 59). Entsteht auch neben Kohlendioxyd bei der Oxydation von Benzol mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (D: 1,56) (NORTON, *Am.* **7**, 115). In geringer Menge beim Erhitzen von Benzol im CO_2-Strom in Gegenwart von Natrium und Isobutylbromid oder Isoamylbromid (SCHORYGIN, *B.* **41**, 2716). Neben etwas Triphenylmethan beim Erhitzen von Benzol mit Natrium und Quecksilberdiäthyl im CO_2-Strom (SCHO., *B.* **41**, 2725). Bei der Einw. von CO_2 auf Natriumphenyl (ACREE, *Am.* **29**, 599). Durch Einleiten von CO_2 in mit $AlCl_3$ versetztes, beinahe zum Sieden erhitztes Benzol und Zerlegen des Produktes durch Wasser (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **14**, 441). Neben anderen Produkten bei der Einw. von feuchtem Kohlendioxyd und Natrium auf Brombenzol in Benzol in der Wärme (KEKULÉ, *A.* **137**, 181). Bei mehrtägigem Erhitzen von Brombenzol mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam auf 110° entsteht Benzoesäureäthylester, welcher durch Erhitzen mit alkoh. Kalilösung zu Benzoesäure verseift wird (WURTZ, *C. r.* **68**, 1298; *A. Spl.* **7**, 125). Durch Einw. von 7,7 g Magnesium auf 50 g in absol. Äther gelöstes Brombenzol, längeres Einleiten von CO_2 und Zerlegen des Produktes mit verd. Schwefelsäure (HOUBEN, KESSELKAUL, *B.* **35**, 2522; vgl. dazu SCHROETER, *B.* **36**, 3006; **40**, 1584; R. MEYER, TOEGEL, *A.* **347**, 61). Durch Einw. von 2,4 g Magnesium auf 24,4 g Jodbenzol in absol. Äther, 5—10 Minuten langes Einleiten von CO_2 und Zersetzen des Produktes mit Wasser (ZELINSKY, *B.* **35**, 2693). Bei anhaltendem Schmelzen von benzolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (V. MEYER, *A.* **156**, 273). Beim Leiten eines Gemisches von Toluoldampf und Luft über glühenden Platindraht (COQUILLION, *C. r.* **77**, 445), über Koksstückchen bei 370° (WOOG, *C. r.* **145**, 126), über auf 150—300° erhitzte Kohle oder Torf (DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750). Bei der Oxydation von Toluol mit heißer verd. Salpetersäure (FITTIG, *A.* **120**, 221; *Z.* **1866**, 36; vgl. KONOWALOW, Ж. **25**, 512; *B.* **27** Ref., 193), mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (DEVILLE, *A. ch.* [3] **3**, 171; HOFMANN, *A.* **97**, 207), mit einer schwefelsauren Mangandioxydsulfatlösung bei höherer Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175295; *C.* **1906** II, 1589), mit Kaliumpermanganat und Wasser bei 95° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1798). Bei der Oxydation von Benzylchlorid mit Chromsäuremischung (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 337). Beim Kochen von Benzylchlorid mit verd. Salpetersäure (GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* [2] **7**, 106); man kocht 100 Tle. Benzylchlorid, 300 Tle. Salpetersäure (von 35° Bé) und 200 Tle. Wasser 10 Stdn. lang am Rückflußkühler (LUNGE, *B.* **10**, 1275). Beim Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140—190° (LIMPRICHT, *A.* **139**, 324), 150° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **146**, 331; vgl. auch v. RAD, *D.* **231**, 538). Diese Bildung erfolgt in Gegenwart geringer Mengen von Eisen oder Eisensalzen schon bei 90—95° (SCHULTZE, D. R. P. 82927, 85493; *Frdl.* **4**, 143, 145). Bei der Behandlung von Benzotrichlorid mit Kalkmilch unter Druck (vgl. *Frdl.* **1**, 9). Durch Kochen von Benzotrichlorid mit Bleiacetat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 332). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid mit 2 Mol.-Gew. Eisessig und etwas $ZnCl_2$ (JACOBSEN, D. R. P. 11494, 13127; *Frdl.* **1**, 24, 26; *J.* **1881**, 1272). Durch Digerieren von Benzotrichlorid mit 3 Tln. 95,4%iger Schwefelsäure bei 30° und Eingießen der Mischung in Wasser (JENSSEN, D. R. P. 6685; *Frdl.* **1**, 24). Bei der Oxydation von Benzylalkohol mit Chromsäure (CANNIZZARO, *A.* **88**, 129). Benzoesäure entsteht bei der Oxydation von Benzaldehyd an der Luft (STANGE, *Buchners Repert. für die Pharmacie* **14**, 333; **16**, 81; ROBIQUET, BOUTRON-CHARLARD, *A. ch.* [2] **44**, 354, 369; WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 253; STENHOUSE, *A.* **89**, 254). Diese Oxydation wird durch Sonnenlicht sehr beschleunigt (WÖ., LIE., *A.* **3**, 253; SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] **74**, 331; *A.* **102**, 132; CHASTAING, *A. ch.* [5] **11**, 190; JORISSEN, *Ph. Ch.* **22**, 46). Bei anhaltendem Kochen von Benzaldehyd mit wäßr. Jodsäure (MILLON, *C. r.* **19**, 271). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit gewöhnlicher Salpetersäure (BERTAGNINI, *A.* **79**, 260). Neben Benzylalkohol bei Behandlung von Benzaldehyd mit konz. wäßr. Kali (R. MEYER, *B.* **14**, 2394) oder alkoh. Kali (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 254; CANNIZZARO, *A.* **88**, 129; LIST, LIMPRICHT, *A.* **90**, 208). Durch Behandeln der o-, m- oder p-Benzoesäure-sulfonsäure mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart eines Überschusses an konz. Schwefelsäure (FAHLBERG, D. R. P. 101682; *C.* **1899** I, 1173). Neben kleinen Mengen p-Oxy-benzoesäure, durch Verschmelzen von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit Ätzkali und Bleidioxyd (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 800). Bei der Oxydation von Äthylbenzol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (FITTIG, *A.* **133**, 223) oder verd. Salpetersäure (FI., KÖNIG, *A.* **144**, 281). Benzoesäure entsteht auch bei der Oxydation von anderen Benzolhomologen mit längerer Seitenkette, z. B. von Propylbenzol (FI., SCHAEFFER, KÖNIG, *A.* **149**, 325), Cumol (ABEL, *A.* **63**, 316) usw. Bei der Oxydation von Styrol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (BLYTH, HOFMANN, *A.* **53**, 306). Bei der Oxydation von Acetophenon mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (POPOW, *A.* **161**, 295) oder mit Calciumhypochloritlösung (ORNDORFF, JESSEL, *Am.* **10**, 366). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit Natriumhydroxyd auf über 300° (GRAEBE, *B.* **29**, 2807) oder von phthalsaurem Calcium mit Calciumhydroxyd auf 330—350° (DEPOUILLY, *Bl.* [2] **3**, 163; *A. Spl.* **4**, 128). Phenylglyoxylsäure spaltet sich bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure glatt in Benzoesäure und Kohlenoxyd

(CLAISEN, *B.* **12**, 631; vgl. auch BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 365). Wasserstoffsuperoxyd oxydiert Phenylglyoxylsäure glatt zu Benzoesäure und Kohlendioxyd (HOLLEMAN, *R.* **23**, 170). Benzoesäure entsteht ferner bei der Oxydation von Zimtalkohol mit heißer Salpetersäure (WOLFF, *A.* **75**, 303), von Zimtaldehyd mit heißer Salpetersäure oder heißer Chlorkalklösung (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **57**, 308, 321; *A.* **14**, 53, 64) oder Chromsäuremischung (PERSOZ, *C. r.* **13**, 436; *J. pr.* [1] **25**, 59), von Zimtsäure mit Salpetersäure (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **57**, 316, 322; *A.* **14**, 53, 64; SIMON, *A.* **31**, 271) oder mit PbO_2 und Wasser (STENHOUSE, *Philosophical Magazine* [3] **19** [1841], 38). Neben Phthalsäure und anderen Produkten beim Erhitzen von 1-Nitro-naphthalin mit gepulverten Ätzalkalien oder mit Alkalilaugen unter Druck (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 136410; *C.* **1902** II, 1371), in Gegenwart von oxydierend wirkenden Metalloxyden (Kupferoxyd, Eisenoxyd usw.) (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 140999; *C.* **1903** I, 1106). Neben Phthalsäure beim Erhitzen von α- oder β-Naphthol mit Alkalien und Kupferoxyd oder Eisenoxyd oder Mangandioxyd auf über 200° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 138790; *C.* **1903** I, 546). Auch andere Naphthalinderivate, wie 1-Nitro-naphthol-(2), 4-Nitronaphthol-(1) usw., liefern beim Erhitzen mit Alkalien (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 136410; *C.* **1902** II, 1371) in Gegenwart oxydierend wirkender Metalloxyde (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 140999; *C.* **1903** I, 1106) neben Phthalsäure und anderen Produkten Benzoesäure. Benzoesäure entsteht beim Kochen von Stilben mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **145**, 334; ZINCKE, *B.* **4**, 839). Bei längerem Kochen von Benzil mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (Z., *B.* **4**, 839). Bei der Oxydation von Benzil mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 229) oder Eisessig (HOLLEMAN, *R.* **23**, 171). Bei der Oxydation von Benzoin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder mit Kaliumpermanganatlösung (Z., *B.* **4**, 839). Bei alkal. Reduktion von Tannin oder Gallussäure (GUIGNET, *C. r.* **113**, 200; GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1819).

Bildung von Derivaten der Benzoesäure, wie Benzamid, Benzonitril, Benzanilid usw., s. bei diesen.

Darstellung.

Darstellung aus Toluol: Man erhitzt 20 g Toluol und 1,5 Liter Wasser auf 95° und trägt allmählich bei dieser Temperatur 69 g Kaliumpermanganat ein. Nach ca. 8 Stdn. ist die Lösung entfärbt. Man destilliert etwas unverbrauchtes Toluol ab, filtriert, kocht den zurückbleibenden Braunstein zweimal mit je 200 g Wasser aus, saugt ab, dampft die Flüssigkeit stark ein und fällt die Benzoesäure mit Salzsäure aus. Ausbeute 90% der Theorie (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1798). — Darstellung aus Benzonitril: Man erwärmt 1 Tl. Benzonitril mit 15—20 Tln. 85%iger Schwefelsäure 3—4 Stdn. im Wasserbade, läßt die Lösung, welche jetzt Benzamid enthält, erkalten, löst etwa ausgeschiedenes Amid durch Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure und tröpfelt dann genau 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in konz. wäßr. Lösung hinzu, wobei das Gemisch auf 30—40° gehalten und nur zum Schluß kurze Zeit bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf 40—50° erwärmt wird; man fällt die Säure mit Wasser und reinigt sie durch Lösen in Sodalösung und Fällen mit verd. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 369; vgl. auch SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 602). Gewinnung der Benzoesäure aus dem Benzonitril des Steinkohlenteers: Akt.-Ges. f. Teer- und Erdöl-Ind., D. R. P. 109122; *C.* **1900** II, 359; vgl. dazu GOLDSCHMIEDT, *M.* **28**, 1091. — Darstellung aus Phenylmagnesiumhaloid und Kohlendioxyd s. bei GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 325. — Darstellung aus Benzoeharz. Die offizinelle Benzoesäure darf nur durch Sublimation aus Benzoeharz dargestellt werden (vgl. E. SCHMIDT, Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, 5. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1911], S. 1145). Durch Sublimation läßt sich nicht alle Benzoesäure aus dem Harze gewinnen. Zweckmäßiger ist es, das fein gepulverte Harz mit Kalk und Wasser anhaltend zu digerieren; man verwendet auf 100 Tle. Benzoeharz 25 Tle. CaO (FRICKHINGER, *Buchners Repertorium für die Pharmacie* **57**, [1836] 400; vgl. SCHMIDT, S. 1146). Die beste Ausbeute erhält man durch Behandlung des Benzoeharzes mit Natronlauge. Man kocht einige Stunden lang die Lösung des Benzoeharzes in nicht zu konzentrierter Natronlauge, übersättigt mit Salzsäure, filtriert siedend heiß vom ausgeschiedenen Harz und reinigt die aus dem erkalteten Filtrat auskrystallisierte Benzoesäure durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle; das ausgeschiedene Harz wird nochmals mit Natronlauge gekocht und nach dem Übersättigen mit Salzsäure eine neue Menge Benzoesäure gewonnen (TSCH., LÜ., *Ar.* **231**, 506). Ältere Methoden der Darstellung von Benzoesäure aus Benzoeharz s. bei BLEY, DIESEL, *Ar.* **93** [1845], 12; WAGNER, *C.* **1880**, 94; *J.* **1880**, 1289. — Darstellung aus Harn. Ältere Darst. der Benzoesäure aus dem Harn von Pferden und Rindern s. Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe 1910, Bd. I [Berlin 1911], S. 74; vgl. ferner KAUFMANN, *D.* **200**, 244.

Technische Darstellung. Man erwärmt in einer Destillierblase 60 kg technisches Benzotrichlorid mit 200 kg Kalkmilch (aus 34 kg Kalk) nach Zusatz von 20 g Eisenpulver mit direktem Dampf auf 50°, stellt dann den Dampf ab, worauf die Temperatur infolge der

Reaktionswärme von selbst steigt, sodaß Wasser und Benzaldehyd überzudestillieren beginnen, destilliert, nachdem die Temperatur konstant geworden ist mit Wasserdampf den Benzaldehyd ab und zersetzt das in Lösung bleibende Calciumbenzoat mit Salzsäure (SCHULTZE, D. R. P. 85493; *Frdl.* **4**, 145; vgl. auch SCH., D. R. P. 82927; *Frdl.* **4**, 143). Die nach diesem Verfahren dargestellte Säure ist meistens durch Chlorsubstitutionsprodukte der Benzoesäure verunreinigt (RAIKOW, *C.* **1899** I, 1043). Um chlorfreie Benzoesäure zu erhalten, oxydiert man Toluol mit Mangandioxyd in Gegenwart von Schwefelsäure. Man arbeitet nach dem Bd. VII, S. 178 zur Darstellung von Benzaldehyd angegebenen Verfahren von GILLIARD, MONNET & CARTIER (D. R. P. 101221, 107722; *C.* **1899** I, 960; **1900** I, 1113; vgl. RASCHIG, *Ch. Z.* **24**, 446), wendet aber einen Überschuß von Mangandioxyd an (vgl. HEMPEL, COHN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. II [Berlin-Wien 1915], S. 327).

Die Reinigung der Benzoesäure erfolgt durch Umkrystallisieren aus Wasser oder am häufigsten durch Sublimation. Über eine Sublimationsanlage für Benzoesäure s. ULLMANN, Bd. II [Berlin-Wien 1915], S. 329.

Physikalische Eigenschaften.

Glänzende Nadeln oder Blätter. Monoklin prismatisch (BODEWIG, *Z. Kr.* **4**, 62; *J.* **1879**, 675; NEGRI, *G.* **26** I, 63; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 456). Ist in reinem krystallisiertem Zustand geruchlos (PASSY, *C. r.* **118**, 481). Die durch Sublimation aus dem Benzoeharz gewonnene Säure verdankt ihren angenehmen Geruch geringen Mengen anhaftender Verunreinigungen (vgl. JACOBSEN, *Ar.* **222**, 366; TSCHIRCH, LÜDY, *Ar.* **231**, 508).

F: 121,4° (KOPP, *A.* **94**, 303), 121,25° (REISSERT, *B.* **23**, 2244), 121,5° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 222). Durch geringe Beimengungen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* **132**, 318). Benzoesäure sublimiert schon bei 100° (FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. I [Braunschweig 1871], S. 1039). Kp_{740}: 249,2° (korr.) (KOPP, *A.* **94**, 303); Kp_{10}: 132,5°; Kp_{100}: 185,9°; Kp_{500}: 233,8°; Kp_{760}: 249,0° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 603). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (WIDNMANN, *A.* **193**, 205).

Für feste Benzoesäure ist D: 1,337 (RÜDORFF, *B.* **12**, 251); D_4: 1,292 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 562); D_4^{15}: 1,2659 (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 93). Für geschmolzene Benzoesäure ist $D_0^{121,4}$: 1,0838 (KOPP, *A.* **94**, 306); $D_4^{121,4}$: 1,0800 (SCHIFF, *A.* **223**, 264); $D_4^{131,9}$: 1,0738 (EIJKMAN, *R.* **12**, 184).

1 Tl. Benzoesäure löst sich bei 0° in 640 Tln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] **17**, 232). 1000 Tle. Wasser lösen bei 4,5° 1,823 Tle., bei 10° 2,068 Tle., bei 17,5° 2,684 Tle., bei 31° 4,247 Tle., bei 40° 5,551 Tle., bei 60,5° 12,132 Tle., bei 70° 17,81 Tle., bei 75° 21,931 Tle. (BOURGOIN, *Bl.* [2] **31**, 59; *A. ch.* [5] **15**, 169). 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 2,58 Tle. (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 94). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 25° 0,34009 g, bei 45° 0,66702 g (HOFFMANN, LANGBECK, *Ph. Ch.* **51**, 394). Bei 25° enthält 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung 0,02808 Gramm-Moleküle (PAUL, *Ph. Ch.* **14**, 111), 0,02793 Gramm-Moleküle (NOYES, CHAPIN, *Am. Soc.* **20**, 753), 0,0277 Gramm-Moleküle (PHILIP, GARNER, *Soc.* **95**, 1468). Gegenseitige Löslichkeit von Benzoesäure und Wasser: ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 309, 332. Geringe Verunreinigungen erhöhen die Löslichkeit der Benzoesäure in Wasser sehr (BEI., REICH., *A.* **132**, 319). Über Beeinflussung der Löslichkeit in Wasser durch andere Verbindungen s. ferner: HO., LA., *Ph. Ch.* **51**, 395; NO., CHA., *Am. Soc.* **20**, 753; PH., *Soc.* **87**, 992; PH., GA., *Soc.* **95**, 1469. Geschwindigkeit der Auflösung in Wasser: NOYES, WHITNEY, *Ph. Ch.* **23**, 691; BRUNER, TOŁŁOCZKO, *Ph. Ch.* **35**, 286; BR., TO., *Z. a. Ch.* **28**, 315; BRUNNER, *Ph. Ch.* **47**, 60. Wärmetönung bei der Lösung in Wasser: BERTHELOT, *A. ch.* [4] **29**, 346. 1 Gramm-Molekül Benzoesäure löst sich bei 3° in 7,6, bei 21° in 5,5 Gramm-Molekülen Methylalkohol (TIMOFEJEW, *C. r.* **112**, 1138). Wärmetönung beim Lösen in Methylalkohol: TI., *C. r.* **112**, 1138; *C.* **1905** II, 436. 100 Tle. der gesättigten Lösung in 90 volumprozentigem Äthylalkohol enthalten bei 15° 29,39 Tle., 100 Tle. der gesättigten Lösung in absol. Alkohol enthalten bei 15° 31,84 Tle. Benzoesäure (BOU., *Bl.* [2] **29**, 245; *A. ch.* [5] **13**, 404). 1 Gramm-Molekül Benzoesäure löst sich bei 3° in 6,6, bei 21° in 4,9 Gramm-Molekülen Äthylalkohol (TI., *C. r.* **112**, 1138). Wärmetönung beim Lösen in Äthylalkohol: TANATAR, KLIMENKO, *Ph. Ch.* **27**, 174; TI., *C. r.* **112**, 1138; *C.* **1905** II, 436. Löslichkeit in Propylalkohol und Wärmetönung beim Lösen in Propylalkohol: TI. 60 Tle. einer gesättigten Lösung in absol. Äther enthalten bei 15° 23,86 Tle. (BOU., *Bl.* [2] **29**, 245; *A. ch.* [5] **13**, 404). Kompressibilität äther. Benzoesäurelösungen: GILBAUT, *Ph. Ch.* **24**, 418, 424. Wärmetönung beim Lösen von Benzoesäure in Äther: TI., *C.* **1905** II, 436. Verteilung der Benzoesäure zwischen Wasser und Äther: BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *C. r.* **69**, 341; *A. ch.* [4] **26**, 404; *J.* **1869**, 47. Löslichkeit von Benzoesäure in Benzol: ROLOFF, *Ph. Ch.* **17**, 334. Wärmetönung beim Lösen von Benzoesäure in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *C. r.* **146**, 1317; *Bl.* [4] **3**, 1013; TI., *C.* **1905** II, 436. Verteilung der Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol: NERNST, *Ph. Ch.* **8**, 121; HENDRIXSON, *Z. a. Ch.* **13**, 77. Wärmetönung beim Lösen von Benzoesäure in Chloroform: TI., *C.* **1905** II, 436. Verteilung der Benzoesäure zwischen Wasser und Chloroform: HE., *Z. a. Ch.* **13**, 78. Wärmetönung beim Lösen von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff,

Aceton und anderen organischen Flüssigkeiten: Ti., *C.* **1905** II, 436. Gleichgewicht im System Wasser, Benzoesäure und Bernsteinsäurenitril: Schreinemakers, *Ph. Ch.* **26**, 237. — Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 78,5 (Garelli, Montanari, *G.* **24** II, 240). — Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Beckmann, *Ph. Ch.* **2**, 729; **22**, 610; in Naphthalin: Ferratini, Garelli, *G.* **22** II, 265; *Ph. Ch.* **13**, 11; Auwers, Orton, *Ph. Ch.* **21**, 369; in Phenanthren: Garelli, Ferratini, *G.* **23** I, 450; *Ph. Ch.* **13**, 10; in p-Dibrom-benzol, m-Dinitro-benzol, p-Toluylsäure-methylester: Auwers, *Ph. Ch.* **42**, 539; in Phenol: Eijkman, *Ph. Ch.* **2**, 966; **4**, 502; Be., *Ph. Ch.* **7**, 328; Robertson, *Soc.* **85**, 1618; in absoluter Schwefelsäure: Hantzsch, *Ph. Ch.* **61**, 285; **65**, 44, 52. — Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: Beckmann, *Ph. Ch.* **6**, 440; Ynnes, *Soc.* **81**, 697; Mameli, *G.* **33** I, 492; in Ameisensäure: Bruni, Berti, *R. A. L.* [5] **9** I, 398; in verschiedenen anderen Lösungsmitteln: Be., *Ph. Ch.* **6**, 446 ff.; Be., Gernhardt, *Ph. Ch.* **18**, 480 ff.

$n_\alpha^{131,9}$: 1,49867; $n_\beta^{131,9}$: 1,51777 (Eijkman, *R.* **12**, 184); n_D^{15}: 1,53974 (Lu., *Soc.* **87**, 94). Brechungsvermögen in alkoh. Lösung: Gladstone, *Soc.* **23**, 152; in Benzollösung: Kanonnikow, Ж. **15**, 473; *B.* **16**, 3051; *J. pr.* [2] **31**, 342; Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Hartley, Hedley, *Soc.* **91**, 321. Die alkoh. Lösung phosphoresciert bei der Temperatur der flüssigen Luft blauviolett (Dzierzbicki, Kowalski, *C.* **1909** II, 959, 1618).

Schmelzwärme: Hess, *Ann. d. Physik* [N. F.] **35**, 428. Spezifische Wärme: Hess, *Ann. d. Physik* [N. F.] **35**, 422, 425. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 771,7 Cal. (Stohmann, Kleber, Langbein, *J. pr.* [2] **40**, 128); bei konstantem Volumen: 774,09 Cal. (Berthelot, Recoura, *A. ch.* [6] **13**, 316), 771,284 Cal. (Ber., Luginin, *A. ch.* [6] **13**, 331), 771,4 Cal. (St., Kl., La., *J. pr.* [2] **40**, 128). Verbrennungswärme von 1 g Benzoesäure (im luftleeren Raum gewogen) bei konstantem Vol.: 26,475 Kilowattsekunden; molekulare Verbrennungswärme von Benzoesäure (im luftleeren Raum gewogen) bei konstantem Vol.: 3231,3 Kilowattsekunden (E. Fischer, Wrede, *C.* **1908** I, 933; *Ph. Ch.* **69**, 234).

Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: Freundlich, *Ph. Ch.* **57**, 389. Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] **8**, 333.

Elektrische Leitfähigkeit und Dissoziation bei 17°: Berthelot, *A. ch.* [6] **23**, 44; bei Verdünnungen von $^n/_{64}$ bis $^n/_{2048}$ und Temperaturen zwischen 0° und 35°: White, Jones, *Am.* **42**, 531. Elektrolytische Dissoziationskonstante k, ermittelt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, bei 25°: 6×10^{-5} (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 246), bei 0°: $6,32 \times 10^{-5}$ (Kortright, *Am.* **18**, 369), bei 0°: $6,05 \times 10^{-5}$, bei 25°: $6,69 \times 10^{-5}$, bei 50°: $6,65 \times 10^{-5}$ (Euler, *Ph. Ch.* **21**, 264), bei 25°: $6,8 \times 10^{-5}$, bei 50°: $6,3 \times 10^{-5}$, bei 99°: $4,5 \times 10^{-5}$ (Schaller, *Ph. Ch.* **25**, 517); ermittelt durch Bestimmung des Hydrolysegrades von Natriumbenzoat in wäßr. Lösung bei 25°: $7,3 \times 10^{-5}$ (Bauer, *Ph. Ch.* **56**, 219); ermittelt durch den Grad der Farbveränderung von Methylorange: $6,3 \times 10^{-5}$ (Eijkman, *C.* **1905** II, 1071; *R.* **25**, 93; vgl. auch Veley, *Ph. Ch.* **57**, 162); ermittelt durch den Grad der Farbveränderung von Methylorange und von Dimethylaminoazobenzol: $7,2 \times 10^{-5}$ (Salm, *Ph. Ch.* **63**, 99). Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker durch Benzoesäure als Maß ihrer Affinität: Koral, *J. pr.* [2] **34**, 111. Elektrische Leitfähigkeit der Benzoesäure in verflüssigtem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: Archibald, *Am. Soc.* **29**, 1421, in absol. H_2SO_4: Hantzsch, *Ph. Ch.* **61**, 300, in Pyridinlösung: Ha., Caldwell, *Ph. Ch.* **61**, 229. Änderung der Leitfähigkeit bei der schrittweisen Neutralisation: Koritschoner, *Z. Ang.* **20**, 645. Leitfähigkeit benzoesaurer Salze: Tingle, *Am. Soc.* **21**, 799. Elektrolytische Dissoziationswärme: v. Steinwehr, *Ph. Ch.* **38**, 198. — Geschwindigkeit der Absorption von Ammoniakgas durch feste Benzoesäure: Ha., *Ph. Ch.* **48**, 304, 307; Ha., Wiegner, *Ph. Ch.* **61**, 484. Benzoesäure bindet bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3 (Pellizzari, *G.* **14**, 364; Korczyński, *C.* **1908** II, 2009); auch unter —20° findet keine weitere Absorption statt (Korcz.). Wärmetönung bei der Neutralisation von Benzoesäure mit Ammoniak in wäßr. Lösung: Berthelot, *A. ch.* [4] **29**, 346, in alkoh. Lösung: Tanatar, Klimenko, *Ph. Ch.* **27**, 174. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: Luginin, *C. r.* **86**, 1331; *A. ch.* [5] **17**, 261. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Kaliumhydroxyd in wäßr. Lösung: Be., *A. ch.* [4] **29**, 346, in alkoh. Lösung: Ta., Kl., *Ph. Ch.* **27**, 174. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung: van Deventer, Reicher, *Ph. Ch.* **8**, 541. Salzbildung mit organischen Basen: Lloyd, Sudborough, *Soc.* **75**, 596. Wärmetönung bei der Neutralisation durch Anilin in Benzollösung: Vignon, Évieux, *C. r.* **146**, 1317; *Bl.* [4] **3**, 1013.

Chemisches Verhalten.

Vgl. auch die Reaktionen, welche mit Benzoesäureanhydrid (S. 164) und mit Benzoylchlorid (S. 182) ausgeführt wurden.

Einwirkung der Wärme und der Elektrizität. Beim Leiten der Dämpfe der Benzoesäure durch eine glühende Röhre werden Wasserstoff, Kohlendioxyd, Kohle, etwas Diphenyl und schmierige Produkte gebildet (G. Schultz, Dissertation [Königsberg 1874], S. 7; *A.* **174**, 202 Anm.). Bei langsamer Destillation von Benzoesäuredämpfen über rot-

glühenden Bimsstein (BARRESWIL, BOUDAULT, *Journ. de Pharmacie et de Chimie* [3] **5**, 266; *A.* **52**, 360) oder beim Leiten von Benzoesäuredämpfen über rotglühendes Eisen erfolgt Zerfall in Benzol und CO_2 (D'ARCET, *A. ch.* [2] **66**, 99). Bei Einw. von siedendem Glycerin (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817) oder bei mehrstündigem Erhitzen mit Anilin auf 240° (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 73) spaltet Benzoesäure kein CO_2 ab. — Zersetzung der Benzoesäure durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 298. Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 686. Bei der Elektrolyse einer wäßr. Benzoesäurelösung wird am positiven Pol nur etwas Sauerstoff entwickelt (BOURGOIN, *Bl.* [2] **9**, 435; *A. ch.* [4] **14**, 195). Bei der Elektrolyse von wäßr. Alkalibenzoatlösungen entsteht am positiven Pol als Hauptprodukt freie Benzoesäure und daneben ein Gasgemisch, welches Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd (BOUR., *Bl.* [2] **9**, 431; *A. ch.* [4] **14**, 190; LASSAR-COHN, *A.* **251**, 357) und manchmal geringe Mengen Acetylen (BERTHELOT, *Bl.* [2] **9**, 27, 103; BOUR.) enthält. Zur Elektrolyse von Natriumbenzoat in wäßr. Lösung vgl. auch LÖB, *Z. El. Ch.* **2**, 663; **3**, 4. Zur Elektrolyse von Natriumbenzoat in geschmolzener Benzoesäure vgl. SCHALL, *Z. El. Ch.* **6**, 102.

Oxydation und Reduktion. Benzoesäure wird durch Ozon in alkal. Lösung zu Kohlendioxyd verbrannt (GORUP-BESANEZ, *A.* **125**, 216). Bei der Einw. von $1^1/_2$ Mol.-Gew. H_2O_2 auf benzoesaures Ammonium entstehen ungefähr gleiche Mengen von o-, m- und p-Oxybenzoesäure (DAKIN, HERTER, *C.* **1907 II**, 2046). Beim Erwärmen von Benzoesäure mit Braunstein und Schwefelsäure (3 Tle. H_2SO_4, 1 Tl. Wasser) auf 100° entstehen Ameisensäure, CO_2, Phthalsäure (CARIUS, *A.* **148**, 72) und Terephthalsäure (OUDEMANS, *Z.* **1869**, 85). Geschwindigkeit der Oxydation von Benzoesäure mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 275. Benzoesäure gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Äther in Gegenwart von Platinschwarz Hexahydrobenzoesäure (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **41**, 1479). Hexahydrobenzoesäure entsteht auch beim Erhitzen von Natriumbenzoat in komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd auf 300° (IPATJEW, PHILIPOW, Ж. **40**, 507; *B.* **41**, 1004; *C.* **1908 II**, 1098) sowie beim Kochen von Benzoesäure mit Natrium in Amylalkohol oder Caprylalkohol (MARKOWNIKOW, *B.* **25**, 3357). Kocht man Benzoesäure in wenig Wasser mit Natriumamalgam, während durch Einleiten von HCl die Reaktion sauer gehalten wird, so werden Benzylalkohol, ein Gemisch von Hydrobenzoin und von Isohydrobenzoin und Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure gebildet (HERRMANN, *A.* **132**, 75; vgl. CLAUS, *A.* **137**, 101; AMMANN, *A.* **168**, 68; ASCHAN, *B.* **24**, 1864; *A.* **271**, 235, 250). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung in siedendem Wasserbade unter Einleiten von CO_2 wurden Benzylalkohol, Hydrobenzoin und Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure isoliert (ASCHAN, *B.* **24**, 1865; *A.* **271**, 234; vgl. M., *B.* **25**, 3363). Benzoesäuredampf, über erhitzten Zinkstaub geleitet, wird zu Benzaldehyd reduziert (BAEYER, *A.* **140**, 296). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit der dreifachen Menge Zinkstaub auf 350—400° entstehen in der Hauptsache Kohlendioxyd, Wasserstoff, Wasser, Benzol und Benzaldehyd (HÉBERT, *Bl.* [4] **5**, 14). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Zinnoxydul bilden sich Benzol und Benzaldehyd (DUSART, *C. r.* **55**, 450). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit 20 Tln. konz. Jodwasserstoffsäure auf 280° erfolgt Bildung von Benzol, Toluol und Kohlendioxyd; erhitzt man mit 80 Tln. konz. Jodwasserstoffsäure auf 280°, so erhält man neben Wasserstoff und Kohlendioxyd ein Gemisch von cyclischen Kohlenwasserstoffen C_7H_{14} und C_6H_{12} (BERTHELOT, *Bl.* [2] **9**, 96; *A. ch.* [4] **20**, 492; *J.* **1867**, 346; vgl. WREDEN, *A.* **187**, 153, 162; MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1217; ASCHAN, *A.* **324**, 6). Elektrolytische Reduktion von Benzoesäure zu Benzaldehyd in verd. Schwefelsäure, wobei die mit Graphit gemengte und gepreßte Benzoesäure als negative Elektrode dient: NITHACK, D. R. P. 123554; *C.* **1901 II**, 715. Bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh.-schwefelsaurer Lösung unter Benutzung von Bleielektroden läßt sich Benzoesäure glatt zu Benzylalkohol reduzieren (METTLER, *B.* **38**, 1748). Natriumbenzoat läßt sich bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Borsäure unter Benutzung einer Quecksilberkathode zu Benzaldehyd reduzieren (METTLER, *B.* **41**, 4150).

Einwirkung von Halogenen. Einw. von Chlorgas auf Benzoesäure: STENHOUSE, *A.* **55**, 10; HÜBNER, WEISS, *B.* **6**, 175. Beim Behandeln von Benzoesäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure wurden erhalten: m-Chlor-benzoesäure (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* **133**, 248; vgl. STE., *A.* **55**, 10; FIELD, *A.* **65**, 55; OTTO, *A.* **122**, 157), o-Chlor-benzoesäure (in geringer Menge) (CLAUS, BÜCHER, *B.* **20**, 1623), 3.4-Dichlor-benzoesäure (BEI., *A.* **179**, 291), 2.5-Dichlor-benzoesäure (BEI., *A.* **179**, 291) und 2.3-Dichlor-benzoesäure (CLAUS, *B.* **5**, 658; **6**, 721; CL., BÜ., *B.* **20**, 1621; vgl. COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1112). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Chlorkalklösung wurden erhalten: m-Chlor-benzoesäure (BEI., SCHLUN, *A.* **133**, 250; vgl. STE., *A.* **55**, 10), 3.4-Dichlor-benzoesäure (BEI., KUHLBERG, *A.* **152**, 232; vgl. BEI., *A.* **179**, 283), 2.3-Dichlor-benzoesäure (CL., *B.* **8**, 948) und 2.4.5-Trichlor-benzoesäure (BEI., SCHLUN, *A.* **133**, 250; BEI., KU., *A.* **152**, 232, 243; vgl. STE., *A.* **55**, 10). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlor und 2 Äquivalenten Alkali oder von einer entsprechenden Menge Hypochlorit auf die verd. wäßr. Lösung von Benzoesäure bei einer unter 50° liegenden Temperatur entstehen als Hauptprodukte o-Chlor-benzoesäure und

p-Chlor-benzoesäure neben geringen Mengen m-Chlor-benzoesäure (LOSSEN, D. R. P. 146174; *C.* **1903** II, 1224; vgl. SAINT-ÈVRE, *A. ch.* [3] **25**, 485; GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. 3 [Paris 1854], S. 980). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Mangandioxyd und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht m-Chlor-benzoesäure (HÜBNER, WEISS, *B.* **6**, 175). Bei mehrtägigem Erhitzen von Benzoesäure mit der berechneten Menge Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° wird m-Brombenzoesäure gebildet (REINECKE, *Z.* **1865**, 116; **1869**, 109; ANGERSTEIN, *A.* **158**, 618); beim Erhitzen mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 130—230° wurden neben m-Brombenzoesäure 3.4-Dibrom-benzoesäure (AN., *A.* **158**, 10; vgl. CL., REH, *A.* **266**, 203), 3.4.5-Tribrom-benzoesäure (REI., *Z.* **1869**, 110), Pentabrombenzoesäure (REI., *Z.* **1869**, 110) und Bromanil (HÜ., OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 255) erhalten. Versetzt man 20 g Benzoesäure in Gegenwart von 6 g Eisendraht tropfenweise mit 48 g Brom bei 170° und erhitzt dann auf 260°, so erhält man als Hauptprodukt m-Brom-benzoesäure (WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **19**, 364). Diese entsteht auch bei der Einw. von Bromdampf auf Silberbenzoat (PÉLIGOT, *C. r.* **3**, 9; *A.* **28**, 246; AN., *A.* **158**, 4). CLAUS und REH (*A.* **266**, 206) erhielten bei der Einw. von Kaliumbromat und Bromwasserstoff auf Benzoesäure in verd. wäßr. Lösung bei 70—80° in ziemlich großen Mengen p-Brom-benzoesäure. Läßt man 1 At.-Gew. Jod auf trocknes Silberbenzoat bei 60—70° oder in siedendem Benzol einwirken, so entsteht eine krystallinische Verbindung $C_{14}H_{10}O_4JAg = (C_6H_5 \cdot CO)_2O + AgIO$, welche durch Wasser in Benzoesäure, AgI und $AgIO_3$ zerlegt wird (BUNGE, Ж. **41**, 457; *C.* **1909** II, 814). Jod wirkt bei 150° auf trocknes Silberbenzoat stürmisch ein und erzeugt m-Jod-benzoesäure (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* **15**, 457). Bei der Destillation von Natriumbenzoat mit Chlorjod treten CO_2, Jodbenzol, 1.4-Dijod-benzol und in geringen Mengen Benzol und Benzoesäurephenylester auf (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* **52**, 963; *A.* **120**, 117, 119; *J.* **1862**, 251). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit überschüssigem Kaliumjodat und verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr entsteht m-Jod-benzoesäure (PELTZER, *A.* **136**, 201).

Einwirkung von Salpetersäure, von Schwefelsäure und von Phosphorsäureanhydrid. Beim Behandeln der Benzoesäure mit Salpetersäure oder mit Salpeter und Schwefelsäure entsteht wesentlich m-Nitro-benzoesäure, neben erheblichen Mengen o-Säure und einer kleinen Menge p-Säure (GRIESS, *B.* **8**, 528; **10**, 1871; LADENBURG, *B.* **8**, 536; SALKOWSKI, *B.* **8**, 636; HOLLEMAN, *R.* **18**, 274; vgl. MULDER, *A.* **34**, 297; GERLAND, *A.* **91**, 186; GRIESS, *A.* **166**, 130). Bei der Nitrierung von Benzoesäure mit absol. Salpetersäure bei 0° erhält man 18,5 % o-, 80,2 % m- und 1,3 % p-Verbindung (Ho., *R.* **18**, 290; *Ph. Ch.* **31**, 92). Mit steigender Temperatur nimmt die Menge der o- und p-Verbindung zu (Ho., *R.* **18**, 290; *Ph. Ch.* **31**, 92; *C.* **1906** I, 458). Einfluß der Anwesenheit von konz. Schwefelsäure bei der Nitrierung auf die relativen Mengen der drei Nitrobenzoesäuren: Ho., *B.* **39**, 1716. Beim Erhitzen von Benzoesäure mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure entsteht 3.5-Dinitro-benzoesäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **25**, 30; *J.* **1847/48**, 533; MICHLER, *A.* **175**, 152; HÜBNER, *A.* **222**, 72). — Durch Lösen von Benzoesäure in konz. Schwefelsäure im Wasserbade erhält man nach Abkühlung der Lösung die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO_2H + H_2SO_4$ (S. 107) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 213). Benzoesäure zersetzt sich beim Erhitzen mit überschüssiger konz. Schwefelsäure unter Kohlendioxydentwicklung (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817) und Bildung von Benzolsulfonsäure und von Benzoesäure-sulfonsäuren (OE. DE CO., RAY., *C. r.* **136**, 1070). Beim Behandeln von Benzoesäure mit Schwefeltrioxyddämpfen oder beim Erhitzen von Benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure entstehen Benzoesäure-m-sulfonsäure und in geringer Menge Benzoesäure-p-sulfonsäure (REMSEN, *A.* **178**, 277, 282; vgl. MITSCHERLICH, *Ann. d. Physik* **32**, 227; *Berzelius' Jahresber.* **15**, 271; BARTH, *A.* **148**, 33). Zusatz eines Metallsalzes (z. B. Mercurosulfat) bei der Sulfurierung der Benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (von 20 % Anhydridgehalt) bei 210° bewirkt keine deutliche Verschiebung des Mengenverhältnisses der beiden gebildeten Säuren (HOLDERMANN, *B.* **39**, 1253). Erhitzt man jedoch die Benzoesäure mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Mercurisulfat 45 Stdn. auf 135°, so erhält man neben 83 % Benzoesäure-m-sulfonsäure und 12 % Benzoesäure-p-sulfonsäure auch 5 % Benzoesäure-o-sulfonsäure (DIMROTH, v. SCHMAEDEL, *B.* **40**, 2413). Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoesäure mit $4^1/_2$ Tln. 70 % Anhydrid enthaltender Schwefelsäure (HOHENEMSER, *B.* **35**, 2305), oder mit 4 Tln. 50 % Anhydrid enthaltender Schwefelsäure und 1,5 Tln. P_2O_5 (BARTH, SENHOFER, *A.* **159**, 218, 228) im geschlossenen Rohr auf 250° entsteht Benzoesäure-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1585). — Bei der Destillation von Benzoesäure mit Phosphorsäureanhydrid entstehen geringe Mengen Anthrachinon (BEHR, VAN DORP, *B.* **7**, 579).

Einwirkung von Chlorwasserstoff und von sonstigen Halogeniden der Nichtmetalle. Beim Leiten von Chlorwasserstoff über ein auf 200° erhitztes Gemisch von Benzoesäure und überschüssigem Phosphorpentoxyd entsteht Benzoylchlorid (FRIEDEL, *C. r.* **68**, 1559; *B.* **2**, 80). Benzoylchlorid entsteht auch bei der Einw. eines Gemisches von Chlornatrium und Alkalipyrosulfat auf Benzoesäure bei 200° (BEKETOW, *A.* **109**, 256). Auch beim Erwärmen von Benzoesäure mit Schwefelchlorür S_2Cl_2 oder bei der Einw. von 2 Tln.

Schwefelchlorür auf 1 Tl. wasserfreies Natriumbenzoat bei Zimmertemperatur entsteht Benzoylchlorid (CARIUS, *A.* **106**, 300, 301). Läßt man 1 Mol.-Gew. S_2Cl_2 auf 2 Mol.-Gew. wasserfreies Natriumbenzoat in Petroläther im Wasserbade oder auf 2 Mol.-Gew. Silberbenzoat in Äther einwirken, so erhält man die Verbindung $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2S_2$ (S. 180) (DENHAM, *Soc.* **95**, 1237, 1238). Beim Eintragen von etwas mehr als 1 Tl. Benzoesäure in 2 Tle. Schwefelchlorid SCl_2, das mit dem gleichen Vol. CS_2 versetzt wurde, unter Kühlung (CA., *A.* **106**, 302), oder bei der Einw. von 10 g Schwefelchlorid auf 37 g wasserfreies Natriumbenzoat bei Zimmertemperatur (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **98**, 473; *J.* **1856**, 464; vgl. auch CA., *A.* **106**, 299) bildet sich Benzoylchlorid; erhitzt man letzteres Gemisch auf 130—150°, so entsteht Benzoesäureanhydrid (HEINTZ). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Thionylchlorid entsteht Benzoylchlorid (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* **16**, 1627). Benzoesäure wird durch Behandlung mit Sulfurylchlorid nicht chloriert (PERATONER, *G.* **28** I, 234). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Calciumbenzoat und 2 Mol.-Gew. Natriumbenzoat erhält man Benzoesäureanhydrid (Verein f. chem. Ind., D. R. P. 161882; *C.* **1905** II, 420). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure oder 1 Mol.-Gew. wasserfreiem Natriumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. chlorsulfonsaurem Natrium entsteht Benzoylchlorid; wendet man 2 Mol.-Gew. Natriumbenzoat an, so wird Benzoesäureanhydrid gebildet (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146690; *C.* **1904** I, 65; vgl. HEU., KÖ., *B.* **15**, 1116). Analog erhält man beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Natriumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfonsäurechlorid Benzoylchlorid, beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Natriumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfonsäurechlorid Benzoesäureanhydrid (Chem. Fabr. VON HEYDEN, D. R. P. 123052; *C.* **1901** II, 518). Beim Leiten der Dämpfe von Chromylfluorid CrO_2F_2 (dargestellt durch Destillation von 60 g Kaliumdichromat mit 100 g Calciumfluorid und 180 g rauchender Schwefelsäure) über Benzoesäure entsteht Difluorbenzoesäure (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* **7**, 344). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Nitrosylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Silberbenzoat unter Kühlung entsteht Salpetrigsäure-benzoesäure-anhydrid $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NO$ (FRANCESCONI, CIALDEA, *G.* **34** I, 445). Beim Erwärmen von Benzoesäure mit Phosphorpentachlorid erhält man Benzoylchlorid (CAHOURS, *A. ch.* [3] **23**, 334; *A.* **70**, 41). Versetzt man 6 Mol.-Gew. wasserfreies Natriumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid und erhitzt auf 130°, so entsteht Benzoesäureanhydrid (WUNDER, *J. pr.* [1] **61**, 498; *J.* **1854**, 409). Läßt man auf höchstens 3 Mol.-Gew. Natriumbenzoat 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht Benzoylchlorid; wendet man 6 Mol.-Gew. Natriumbenzoat an und erhitzt auf 150°, so erhält man Benzoesäureanhydrid (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 291, 301; *A.* **87**, 65, 74). Beim Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Phosphortribromid entsteht Benzoylbromid (CLAISEN, *B.* **14**, 2474). Beim Versetzen einer Suspension von Benzoesäure in wenig Chloroform mit Antimonpentachlorid in der Kälte entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CO_2H + SbCl_5$ (S. 108) (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1117). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Antimonpentachlorid wird m-Chlor-benzoesäure gebildet (GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 214; BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* **133**, 249; vgl. LÖSSNER, *J. pr.* [2] **13**, 427). Leitet man Dämpfe von Siliciumtetrafluorid in auf 200° erhitztes Kaliumbenzoat, so erhält man Benzoesäureanhydrid (SOMMER, D. R. P. 171146; *C.* **1906** II, 79).

Einwirkung sonstiger anorganischer Reagenzien, auch Zersetzung von benzoesauren Salzen in der Hitze. Beim Erhitzen von Ammoniumbenzoat entsteht zunächst Benzamid; zur Geschwindigkeit dieser Reaktion vgl. MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] **29**, 431; MEN., DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903** I, 1121. Bei andauerndem Schmelzen von Ammoniumbenzoat erhält man Benzonitril und Benzoesäure (FEHLING, *A.* **49**, 92). Bei starkem Erhitzen von Natriumbenzoat bilden sich Isophthalsäure und Terephthalsäure (CONRAD, *B.* **6**, 1395). Bei anhaltendem Schmelzen von Benzoesäure mit Natriumhydroxyd erfolgt Zerfall in CO_2 und Benzol, welches sich teilweise weiter in Diphenyl umwandelt (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1256). Bei anhaltendem Schmelzen von Benzoesäure mit 6 Tln. Kaliumhydroxyd entstehen Diphenyl-carbonsäure-(3), Diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Oxy-isophthalsäure, viel p-Oxy-benzoesäure, wenig m-Oxy-benzoesäure und Spuren von Salicylsäure (BARTH, SCHREDER, *M.* **3**, 799; vgl. BARTH, *A.* **164**, 138). Bei der Destillation von Kupferbenzoat treten Benzol, Diphenyl, Phenol, Diphenyläther, Benzoesäure und Benzoesäurephenylester auf (LIST, LIMPRICHT, *A.* **90**, 190, 209; vgl. FITTIG, *A.* **125**, 333; HOFFMEISTER, *A.* **159**, 197, 204). Wird nur auf 275° erhitzt, so bleibt im Rückstande salicylsaures Kupfer; im Destillat finden sich Benzoesäure und Benzoesäurephenylester (ETTLING, *A.* **53**, 88, 91; STENHOUSE, *A.* **53**, 93; vgl. LIST., LIM., *A.* **90**, 204). Salicylsaures Kupfer entsteht auch beim Erhitzen von 1 Tl. Kupferbenzoat mit 3 Tln. Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° (SMITH, *Am.* **2**, 338). Bei der Destillation von Calciumbenzoat wurden erhalten: Benzophenon, Benzol, Diphenyl (CHANCEL, *A.* **72**, 279; **80**, 285; vgl. PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **56**, 61; *A.* **12**, 41; BRÖNNER, *A.* **151**, 51), Anthrachinon (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* **5**, 909), 9-Phenyl-fluoren (MILLER, Ж. **11**, 259; *B.* **12**, 1489) und Anthracen (BEHR, *B.* **5**, 971). Benzoesäure liefert beim Destillieren mit Kalk CO_2, Benzol (MITSCHERLICH,

A. **9**, 43) und Diphenyl (BRÖNNER, *A.* **151**, 50; ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* **196**, 48). Beim Leiten von Benzoesäuredämpfen über Calciumcarbid bei dunkler Rotglut unter ca. 20 mm Druck entsteht Benzophenon (HAEHN, *B.* **39**, 1704; *Ar.* **244**, 238). Benzophenon entsteht auch, neben 9-Phenyl-fluoren und anderen Verbindungen, bei der Destillation von Bariumbenzoat (BEHR, *B.* **5**, 971). Bei der Destillation von Bariumbenzoat mit Schwefel werden Benzol, Benzoesäure, Benzophenon, Diphenyl u. a. Produkte gebildet (RADZISZEWSKI, SOKOŁOWSKI, *B.* **7**, 143; vgl. PFANKUCH, *J. pr.* [2] **6**, 110). Beim Erhitzen von wasserfreiem Mercuribenzoat über seinen Schmelzpunkt entsteht neben Benzoesäure o-Hydroxymercuri-benzoesäure-anhydrid $\left[C_6H_4<^{Hg}_{CO}>O\right]_x$ (Syst. No. 2354) (DIMROTH, *B.* **35**, 2870). Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Benzoesäure mit Mercuriacetat auf 130—140° (PESCI, *R. A. L.* [5] **9 I**, 257; **10 I**, 362).

Beispiele für die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen. Bei längerem Erhitzen von Benzoesäure mit Cyclohexen auf 180—230° erhält man Cyclohexylbenzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_{11}$ (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 215). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Benzol und Phosphorpentoxyd im geschlossenen Rohr auf 180—200° entsteht Benzophenon (KOLLARITS, MERZ, *B.* **5**, 447; *Z.* **1871**, 705). In analoger Weise erhält man mit Toluol Phenyl-o-tolyl-keton und Phenyl-p-tolyl-keton (THÖRNER, *A.* **189**, 84; vgl. Ko., ME., *B.* **6**, 538), mit Naphthalin Phenyl-α-naphthyl-keton und Phenyl-β-naphthyl-keton (Ko., ME., *B.* **6**, 541).

Beispiele für die Einwirkung von Halogenkohlenwasserstoffen. Bei der Einw. von Methyljodid auf Silberbenzoat entsteht Benzoesäuremethylester; zur Reaktion zwischen Silberbenzoat und Methyljodid in Methylalkohol vgl. WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* **28**, 110. Beim Erhitzen von Natriumbenzoat in wäßr. Lösung mit Äthylbromid entsteht Benzoesäureäthylester (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 1332). Letzteren erhält man auch beim Erhitzen von Silberbenzoat mit Äthyljodid in Äthylalkohol (NEF, *A.* **309**, 153). Beim Erhitzen von Silberbenzoat mit Äthylidenbromid im geschlossenen Rohr auf 125—130° bildet sich Äthylidendibenzoat $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CH_3$ (FAWORSKI, *A.* **354**, 356; Ж. **39**, 494; *C.* **1908** I, 1041), mit Äthylenbromid im Wasserbade Äthylendibenzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 436). Aus Kaliumbenzoat und Glycerintribromhydrin erhält man bei 200° das Tribenzoat des Glycerins $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (VAN ROMBURGH, *R.* **1**, 143). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Natriumbenzoat und Benzylchlorid im geschlossenen Rohr auf 200° wird Benzoesäurebenzylester gebildet (BACON, *C.* **1908** II, 947). Beim Schütteln von 2 Mol.-Gew. Silberbenzoat mit 1 Mol.-Gew. Benzalchlorid entsteht Benzaldibenzoat $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (ENGELHARDT, *J.* **1857**, 471; vgl. WICKE, *A.* **102**, 370).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen und von Oxo-Verbindungen sowie von deren Derivaten. Beim Sättigen einer Lösung von Benzoesäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (CARIUS, *A.* **110**, 210 Anm.) oder bei der Destillation von Benzoesäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **58**, 50; *A.* **15**, 37) entsteht Benzoesäuremethylester. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol allein: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 318; mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: SHUKOW, *B.* **28**, 3202; PETERSEN, *Ph. Ch.* **16**, 402; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 225, 228, 235; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 8; SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 319. Die Bildung des Methylesters erfolgt auch beim Schütteln einer wäßr. Suspension von Benzoesäure mit Dimethylsulfat (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 1332) oder beim Erhitzen von Alkalibenzoat mit Dimethylsulfat (DU., PÉL., *A. ch.* [2] **58**, 52; *A.* **15**, 38; GRAEBE, *A.* **340**, 246). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Benzoesäureäthylester (BERTHELOT, *C. r.* **37**, 857; *A. ch.* [3] **41**, 441; *J.* **1853**, 503). Zweckmäßiger erfolgt die Veresterung mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (DUMAS, BOULLAY, *A. ch.* [2] **37**, 20; LIEBIG, *A.* **65**, 351; E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3253), in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (E. FI., SPEI., *B.* **28**, 3253), in Gegenwart von Schwefelsäure und geglühtem Kupfersulfat oder von Kaliumpyrosulfat (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3348), in Gegenwart von aromatischen Sulfonsäuren (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 18). Über das Gleichgewicht und Geschwindigkeit bei der Esterbildung mit Äthylalkohol unter verschiedenen Bedingungen: BERTHELOT, PÉAN DE SAINT-GILLES, *A. ch.* [3] **66**, 36; **68**, 229. Geschwindigkeit der Veresterung beim Erhitzen mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 183°: ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1905; *Ph. Ch.* **66**, 288. Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GO., *B.* **28**, 3220; GO., *Z. El. Ch.* **15**, 9; WEGSCHEIDER, *B.* **39**, 1054; KAILAN, *M.* **27**, 543; GO., UDBY, *Ph. Ch.* **60**, 748; in Gegenwart von Bromwasserstoff und in Gegenwart von Pikrinsäure: GO., *B.* **28**, 3222; in Gegenwart von Salicylsäure-sulfonsäure: GO., *Z. El. Ch.* **15**, 7. Über die Wirkung verschiedener Substanzen als Katalysatoren bei der Veresterung der Benzoesäure mit Äthylalkohol vgl. ferner: J. K. PHELPS, M. A. PHELPS, OSBORNE, *C.* **1908** I, 727; J. K. PH., M. A. PH., EDDY, *C.* **1908** II, 1249; J. K. PH., PALMER, SMILLIE, *C.* **1908** II, 1249. Geschwindigkeit der Veresterung von Benzoesäure mit Isobutylalkohol: MENSCHUTKIN,

B. **13**, 163; *A. ch.* [5] **23**, 75; *J. pr.* [2] **25**, 197; in Gegenwart von Chlorwasserstoff: Go., *Z. El. Ch.* **15**, 7. Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf ein geschmolzenes Gemisch von Benzoesäure und Phenol (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 62) oder von Phosphorpentoxyd auf eine siedende Lösung von Benzoesäure und Phenol in Toluol (BAKUNIN, *G.* **30** II, 357) bildet sich Benzoesäurephenylester. Auch beim Erhitzen von trocknem Natriumbenzoat mit Triphenylphosphat entsteht Benzoesäurephenylester (KREYSLER, *B.* **18**, 1716). Beim Erwärmen des geschmolzenen Gemisches von Benzoesäure und Benzhydrol erhält man Benzoesäurebenzhydrylester (LINNEMANN, *A.* **133**, 21). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen Benzoesäure und Glykol bei 100° erhält man Benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (SIMPSON, *A.* **113**, 120). Beim Erwärmen eines geschmolzenen Gemisches von 11 g Benzoesäure und 5 g Resorcin mit 13 g Phosphoroxychlorid auf 120—125° entsteht als Hauptprodukt Resorcindibenzoat (RA., *J. pr.* [2] **26**, 64). Beim kurzen Erhitzen von $1^1/_2$ Tln. Benzoesäure mit 1 Tl. Resorcin und $1^1/_2$ Tln. $ZnCl_2$ auf 160° wird 2.4-Dioxy-benzophenon und daneben wenig Resorcinbenzein $HO\cdot C_6H_3{<}^{C(C_6H_5)}_{O}{>}C_6H_3{:}O$ (Syst. No. 2518) gebildet (KOMAROWSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1998). Letzteres entsteht in größerer Menge bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. Benzoesäure mit 2 Tln. Resorcin und $^1/_2$ Tln. $ZnCl_2$ auf 170—180° (COHN, *J. pr.* [2] **48**, 387; vgl. ZULKOWSKI, *M.* **5**, 222). Beim Erhitzen von 5 Tln. Kaliumbenzoat mit 4 Tln. Glycerin-α-monochlorhydrin im geschlossenen Rohr auf 160—190° in einer CO_2-Atmosphäre wird das α-Monobenzoat des Glycerins $C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ gebildet (KRAFFT, *B.* **36**, 4341). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Glycerin im geschlossenen Rohr auf 150° bis 275° erhielt BERTHELOT (*A. ch.* [3] **41**, 291) eine Verbindung, welche wahrscheinlich unreines α-Monobenzoat des Glycerins war (vgl. KRAFFT, *B.* **36**, 4341). Erhitzt man 20 Tle. Benzoesäure mit 1 Tl. Glycerin im geschlossenen Rohr 16 Stdn. auf 200° und dann 24 Stdn. auf 270°, so erhält man das Tribenzoat des Glycerins (VAN ROMBURGH, *R.* **1**, 50). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Benzoesäure und Glycerin bei 100° erhielt BERTHELOT (*A. ch.* [3] **41**, 301; *A.* **92**, 303) das Monobenzoat eines Chlor-dioxy-propans $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_3H_5Cl(OH)$ (S. 129); FRITSCH (*B.* **24**, 776; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 981) erhielt durch Sättigung eines Gemisches von Benzoesäure und Glycerin mit Chlorwasserstoff bei 100° den Benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester $C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. Bei der Einw. von 3 Tln. $ZnCl_2$ auf ein Gemisch von 1 Tl. Benzoesäure und 1 Tl. Pyrogallol bei 145° erhält man 2.3.4-Trioxy-benzophenon (Alizaringelb A) (Bd. VIII, S. 417) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 481; GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 297; vgl. ZU., *M.* **5**, 225).

Bei der Einw. von Chlormethylacetat auf Benzoesäure bezw. auf deren Salze entsteht Methylenglykol-acetat-benzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (DESCUDÉ, *C. r.* **134**, 717; *A. ch.* [7] **29**, 528). Analog entsteht aus Chlormethyl-benzoat und Kaliumbenzoat Methylenglykoldibenzoat (DESC., *C. r.* **133**, 1213). Bei der Einw. von Bis-[α-chlor-äthyl]-äther $(CH_3\cdot CHCl)_2O$ auf Natriumbenzoat entsteht Bis-[α-benzoyloxy-äthyl]-äther $[C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)]_2O$ (GEUTHER, *A.* **226**, 227). Beim Erhitzen von in Alkohol gelöstem (BREUER, ZINCKE, *B.* **13**, 639) oder trocknem (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 484) Kaliumbenzoat mit Chloraceton wird das Benzoat des Acetols $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ gebildet. Beim Erhitzen von 3 Tln. Benzoesäure mit 1 Tl. Naphthochinon-(1.4) auf 160° entsteht die Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$ (S. 109) (JAPP, MILLER, *Soc.* **39**, 221).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren sowie deren Derivaten. Beim Schmelzen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat entsteht Benzaldehyd (PIRIA, *A.* **100**, 105). Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure und 3 Mol.-Gew. Essigsäure über Thorerde ThO_2 bei 400° entstehen Aceton und Acetophenon (SENDERENS, *C. r.* **149**, 997). Beim Destillieren von 1 Tl. Natriumbenzoat mit 2 Tln. Natriumacetat entstehen Benzol, Toluol, Aceton, Acetophenon und andere Verbindungen (BERTHELOT, *Bl.* [2] **7**, 117; *A. ch.* [4] **12**, 86); bei der Destillation von 1 Mol.-Gew. Calciumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. Calciumacetat wurden Benzol, Aceton, Acetophenon und wahrscheinlich Benzophenon erhalten (FRIEDEL, *C. r.* **45**, 1014; *J.* **1857**, 270). Benzoesäure gibt mit Essigsäureanhydrid schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure-benzoesäure-anhydrid (NEF, *A.* **298**, 287). Dieses entsteht als Hauptprodukt bei 2—3-stdg. Kochen von Benzoesäure mit 2—3 Tln. Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* **20**, 3189; vgl. BÉHAL, *C. r.* **129**, 683; *Bl.* [3] **23**, 74; *A. ch.* [7] **19**, 277; AU., *B.* **34**, 169), während man bei 6-stdg. Kochen mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid neben Essigsäure-benzoesäure-anhydrid in vorwiegender Menge Benzoesäureanhydrid erhält (AU., *B.* **34**, 184; vgl. auch ANSCHÜTZ, *A.* **226**, 12). Benzoesäure liefert beim Schmelzen mit Arsentriacetat Arsentribenzoat $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3As$ (PICTET, BON, *Bl.* [3] **33**, 1143), beim Erwärmen mit Bortriacetat Bortribenzoat $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3B$ (PI., GELEZNOFF, *B.* **36**, 2219). Natriumbenzoat liefert mit Acetylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure-benzoesäure-anhydrid (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 308; *A.* **87**, 81; vgl. BÉHAL, *C. r.* **129**, 683; *Bl.* [3] **23**, 73; *A. ch.* [7] **19**, 277). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Acetylchlorid auf Benzoesäure in Gegenwart einer tertiären

Base (z. B. Pyridin oder Chinolin) (KNOLL & Co., D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347; vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 410; *C.* **1901** II, 544). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bis auf 200° entstehen Benzoylchlorid, Benzoesäureanhydrid, Essigsäure und Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *A.* **226**, 7; vgl. auch BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **39**, 3350). Benzoesäure wird durch Erhitzen mit Acetamid im geschlossenen Rohr auf 260° teilweise in Benzamid übergeführt (BIE., Bo., *B.* **39**, 3350). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Acetonitril im geschlossenen Rohr auf 260° entstehen Essigsäure, Benzonitril und in geringer Menge Acetyl-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (COLLY, DODGE, *Am.* **13**, 3). Beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Chloressigsäureäthylester auf 180—190° entsteht Benzoylglykolsäureäthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (WISLICENUS, *A.* **133**, 284). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzoesäure im geschlossenen Rohr auf 160—220° (AN., *A.* **226**, 5), oder bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Benzoesäure in Pyridinlösung bei gewöhnlicher Temperatur (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 406; *C.* **1901** II, 543) bildet sich Benzoesäureanhydrid. Benzoesäureanhydrid entsteht auch bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoat bei 130° (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 299; *A.* **87**, 73) oder auf eine wäßr. Lösung von Natriumbenzoat in der Kälte (v. PECHMANN, *B.* **34**, 2072). Erhitzt man Benzoesäure mit Benzonitril im geschlossenen Rohr auf 260°, so wird Dibenzamid $(C_6H_5 \cdot CO)_2NH$ gebildet (Co., Do., *Am.* **13**, 1, 10). Silberbenzoat gibt mit Benzhydroximsäurechlorid in Äther Dibenzhydroximsäure $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (WERNER, BUSS, *B.* **27**, 2198). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Benzamidoxim entsteht 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol $C_6H_5 \cdot C {<}{\scriptstyle N \cdot O \atop N}{>} C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496) (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **17**, 1696). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Äthylendicyanid im geschlossenen Rohre auf 195° erhält man Benzonitril und Succinimid (MATHEWS, *Am. Soc.* **20**, 650). — Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf die Lösung von Benzoesäure in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung entsteht Benzoylkohlensäureäthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (KNOLL, D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347). Läßt man Chlorameisensäureäthylester auf Natriumbenzoat in Alkohol einwirken, so resultieren infolge Zersetzung des primär entstandenen Benzoylkohlensäureäthylesters neben CO_2 und geringen Mengen Benzoesäure als Hauptprodukte Benzoesäureäthylester und Benzoesäureanhydrid (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 1517; vgl. auch EINHORN, *B.* **42**, 2772). Bei der Einw. von Phosgen in Toluollösung auf eine Lösung von Benzoesäure in Chloroform in Gegenwart von Chinolin erhält man Dibenzoylcarbonat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (KNOLL, D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347). Beim Erhitzen von Silberbenzoat mit flüssigem $COCl_2$ im geschlossenen Rohr im Wasserbade wird unter Entwicklung von Kohlendioxyd Benzoylchlorid gebildet (V. MEYER, *A.* **156**, 271 Anm.). Beim Leiten von Chlorcyan über Kaliumbenzoat bei 160° (CLOEZ, *A.* **115**, 27) oder bei der Einw. von Bromcyan auf Kaliumbenzoat (CAHOURS, *A.* **108**, 319) entsteht unter CO_2-Entwicklung Benzonitril. Beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Cyanurchlorid (Syst. No. 3799) im geschlossenen Rohr auf 100° wird Benzoylchlorid gebildet (SENIER, *B.* **19**, 311). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Ammoniumrhodanid auf 150—170° entsteht unter Entwicklung von CO_2, COS, H_2S und NH_3 Benzamid (KEKULÉ, *B.* **6**, 113). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Kaliumrhodanid längere Zeit über 190°, so wird unter Entwicklung von H_2S und SO_2 fast ausschließlich Benzonitril (LETTS, *B.* **5**, 673; vgl. KE., *B.* **6**, 113) neben sehr geringen Mengen Benzamid (FILETI, *R. A. L.* [4] **2** II, 93; *B.* **20** Ref., 138) gebildet. Benzonitril entsteht auch, neben H_2S, CO_2 und PbS, beim Erhitzen von Benzoesäure mit Bleirhodanid auf 190° (KRÜSS, *B.* **17**, 1767). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit m-Oxy-benzoesäure und 10% Wasser enthaltender Schwefelsäure auf 180—200° entstehen neben den Kondensationsprodukten der m-Oxy-benzoesäure (1.5-Dioxy-anthrachinon, 1.7-Dioxy-anthrachinon und 2.6-Dioxy-anthrachinon) 1-Oxy-anthrachinon und 2-Oxy-anthrachinon (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 329, 752 Anm.; *A.* **240**, 262). Mit 3.5-Dioxy-benzoesäure bildet sich in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 105—110° neben 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinon 1.3-Dioxy-anthrachinon (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, NOAH, *B.* **19**, 332; *A.* **240**, 266). Beim Erhitzen mit Gallussäure und konz. Schwefelsäure auf 125° erhält man 1.2.3-Trioxy-anthrachinon neben geringen Mengen 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon (SEUBERLICH, *B.* **10**, 39).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-carbonsäuren sowie von deren Derivaten. Benzoesäure liefert mit überschüssigem verflüssigtem Methylamin das neutrale Benzoat des Methylamins $C_6H_5 \cdot CO_2H + CH_3 \cdot NH_2$ (S. 109) (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1411). Läßt man gasförmiges Methylamin auf die äther. Lösung der Benzoesäure einwirken, so erhält man das saure Benzoat des Methylamins $2C_6H_5 \cdot CO_2H + CH_3 \cdot NH_2$ (S. 108) (DESOUDÉ, *A. ch.* [7] **29**, 545). Beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit salzsaurem Methylamin im geschlossenen Rohr auf 280° entsteht N-Methyl-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (DUNLAP, *Am. Soc.* **24**, 763). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Anilin (HÜBNER, *A.* **208**, 291; NÄGELI, *Bl.* [3] **11**, 892) oder von Natriumbenzoat mit salzsaurem Anilin (DUNLAP, *Am. Soc.* **24**, 762) bildet sich Benzanilid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Beim Erhitzen

von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin in Gegenwart von P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 180—200° entsteht 4-Dimethylamino-benzophenon (Syst. No. 1873) (O. FISCHER, *A.* **206**, 89) im Gemisch mit anderen Produkten (vgl. NEUNDLINGER, *A.* **409**, 183). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzoesäure und Diphenylamin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 260° erhält man 9-Phenyl-acridin (Syst. No. 3092) (BERNTHSEN, *A.* **224**, 13). Benzoesäure geht beim Erhitzen mit Acetanilid im geschlossenen Rohr auf 310—350° teilweise in Benzanilid über (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **39**, 3353). Beim Erwärmen von Benzoesäure mit Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin auf 100° entsteht N.N-Diphenyl-benzamid $C_6H_5.CO\cdot N(C_6H_5)_2$ (HERZOG, HANCU, *B.* **41**, 636). Benzoesäure liefert mit Phenylisocyanat ein festes Additionsprodukt $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (?), das sich durch Einw. von Wasser, Alkohol, NH_3 unter Rückbildung von Benzoesäure, beim Erwärmen auf 100° in N.N'-Diphenyl-harnstoff und Benzoesäureanhydrid, beim Erhitzen auf 160° in Benzanilid und Kohlendioxyd zersetzt (DIECKMANN, BREEST, *B.* **39**, 3052, 3055). Benzoesäure reagiert mit Carbodiphenylimid $C(:N\cdot C_6H_5)_2$ in Benzollösung unter Bildung von N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-harnstoff (SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 262). Gibt beim Erhitzen mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff auf 160—180° unter Entwicklung von H_2S, CO_2 und Wasser Benzanilid und geringe Mengen N.N'-Diphenyl-harnstoff (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 184). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl im geschlossenen Rohr auf 130—150° entsteht Dibenzoylanilin $C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$ (LOSANITSCH, *B.* **6**, 176); beim Erhitzen des gleichen Gemisches im offenen Gefäße auf 220° erhält man nur Monobenzoylanilin (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 631). Benzoesäure bildet beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin auf 180° 2-Phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) (WALTHER, VON PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 251). Beim Schmelzen von Benzoesäure mit überschüssigem m-Phenylendiamin erhält man N.N'-Dibenzoyl-m-phenylendiamin (SCHIFF, OSTROGOVICH, *A.* **293**, 385). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. 4-Amino-diphenylamin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 220—250° entsteht 2-Amino-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3401) (HESS, BERNTHSEN, *B.* **18**, 692). Analog erhält man aus 1 Mol.-Gew. Benzoesäure und 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-diphenylamin in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 220—240° 2-Oxy-9-phenyl-acridin (Syst. No 3121) (HESS, BE., *B.* **18**, 695). Aus Benzoesäure, racem. α.α'-Diphenyl-äthylendiamin entsteht bei 180° Isoamarin $C_6H_5\cdot C\begin{matrix}\nearrow NH\cdot CH\cdot C_6H_5\\ \searrow N - CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3491) (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 639). Benzoesäure läßt sich mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 100° zu einem carboxylierten Triphenylmethanderivat kondensieren, das bei der Oxydation mit PbO_2 einen grünen Beizenfarbstoff („Chromgrün") liefert (BAYER & Co., D. R. P. 60606; *Frdl.* **3**, 125). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Glycin im geschlossenen Rohr auf 160° erhält man Hippursäure (DESSAIGNES, *J.* **1857**, 367).

Beispiele für Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Bei der Einw. einer ätherischen Lösung von Diazomethan (Syst. No. 3461) (WEGSCHEIDER, GEHRINGER, *M.* **24**, 365) oder von Benzoldiazoaminomethan (Syst. No. 2228) auf Benzoesäure (DIMROTH, *B.* **36**, 913) bildet sich Benzoesäuremethylester. Beim Erwärmen von Benzoesäure mit Diazoessigsäureäthylester (Syst. No. 3642) erhält man Benzoylglykolsäureäthylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 427). Die Einw. von Cyanurchlorid auf Benzoesäure s. S. 103.

Beispiele für Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen. Die Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumhaloid bezw. Äthylmagnesiumhaloid auf Benzoesäure oder Natriumbenzoat in Äther führt zu Dimethyl-phenyl-carbinol bezw. Diäthyl-phenylcarbinol (BAYER & Co., D. R. P. 166898, 166899; *C.* **1906** I, 720).

Biochemisches Verhalten.

Die Dämpfe der Benzoesäure reizen zum Husten.

Benzoesäure bezw. Natriumbenzoat verursacht, in großen Mengen dem Organismus zugeführt, bei Warmblütern Dyspnoe und Herabsetzung der Erregbarkeit des Zentralnervensystems, bei Fröschen Lähmungen (KOBERT, SCHULTE, *Schmidts Jahrbuch der gesamten Medizin* **158**, 14). Benzoesäure wirkt diuretisch (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 374). Über die Zunahme der Stickstoffausscheidung im Harn von Kaninchen und Hunden nach Zufuhr von Benzoesäure bezw. Natriumbenzoat vgl. SALKOWSKI, *H.* **1**, 24, 46; VIRCHOW, *H.* **6**, 93; KUMAGAWA, *Virchows Arch. f. Anat. u. Phys.* **113**, 141, 148; *C.* **1888**, 1084; PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 376; WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **7**, 211. Innerlich werden von einzelnen Menschen Dosen von mehr als 10 g Natriumbenzoat vertragen, während bei empfindlicheren Individuen Erbrechen, Schwindel usw. eintritt (KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, S. 115). Zur toxischen Wirkung von Benzoesäure bezw. Natriumbenzoat vgl. auch LEHMANN, *Ch. Z.* **32**, 951; GERLACH, Physiologische Wirkungen der Benzoesäure und des benzoesauren Natrons [Wiesbaden 1909], S. 17 ff. Tödliche Dosis von Benzoesäure und Natriumbenzoat für Tiere: KO., SCHULTE, *Schmidts Jahrbuch der gesamten Medizin* **158**, 15; WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **7**, 208.

Benzoesäure besitzt stark antiseptische Eigenschaften (SALKOWSKI, *D.* **217**, 254; *J.* **1875**, 895). Sie wirkt hemmend auf die Gärwirkung der Hefe (v. MEYER, KOLBE, *J. pr.* [2] **12**, 149, 178). 1—2 $^0/_{00}$ Zusatz von Benzoesäure bewirkt dauernde Hemmung des Hefewachstums in zuckerhaltigen Flüssigkeiten (WEHMER, *Ch. Z.* **21**, 73; ROSENBLATT, ROZENBAND, *C. r.* **149**, 310). Zusatz von 0,1 $^0/_0$ Benzoesäure schädigt nur wenig die Gärkraft des Hefepreßsaftes in Rohrzuckerlösung, 0,25 $^0/_0$ setzen die Gärwirkung um 26 $^0/_0$ herab (DUCHÁČEK, *Bio. Z.* **18**, 224). Zur gärungshemmenden Wirkung der Benzoesäure vgl. auch WEHMER, *Ch. Z.* **23**, 163; LÜHRIG, SARTORI, *C.* **1909** I, 36. Einw. von Benzoesäure und Natriumbenzoat auf Bakterien: LEHMANN, *Ch. Z.* **32**, 95; HERTER, *Journ. of Biological Chem.* **7**, 59. Einw. von Natriumbenzoat auf Verdauungsfermente: LEFFMANN, *C.* **1899** I, 754. Einw. der Benzoesäure auf die Autolyse der Kalbsleber: KIKKOJI, *H.* **63**, 131. Zur konservierenden Wirkung von Benzoesäure bezw. Natriumbenzoat vgl. BIDWELL, *J.* **1876**, 955; MIQUEL, *J.* **1884**, 1525; BEHRE, SEGIN, *Ztschr. f. Unters. Nahr.- u. Genußmittel* **12**, 463; KICKTON, *Ztschr. f. Unters. Nahr.- u. Genußmittel* **13**, 536; MEZGER, FUCHS, *Ztschr. f. Unters. Nahr.- u. Genußmittel* **15**, 717; GERLACH, Physiologische Wirkungen der Benzoesäure und des benzoesauren Natrons [Wiesbaden 1909], S. 4.

Die dem Säugetierorganismus zugeführte Benzoesäure paart sich mit Glycin und erscheint im Harn als Hippursäure (BOUIS, URE, *Berzelius' Jahresber.* **22**, 567; GARROD, *Berzelius' Jahresber.* **23**, 646; KELLER, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **56**, 638; *A.* **43**, 109). Über den Umfang der Hippursäurebildung nach Einführung von Natriumbenzoat in den Organismus vgl. WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **7**, 239; BRUGSCH, HIRSCH, *C.* **1907** I, 57; MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **6**, 539; LEWINSKI, *A. Pth.* **58**, 398; **61**, 88; BRUGSCH, *Ztschr. f. exper. Path. u. Ther.* **5**, 731; DAKIN, *Journ. of Biological Chem.* **7**, 103. Die Paarung von Benzoesäure mit Glycin zu Hippursäure findet im Organismus des Hundes (BUNGE, SCHMIEDEBERG, *J.* **1877**, 976) oder des Rindes (KOCHS, *J. Th.* **1879**, 315) in der Niere statt. Bei Kaninchen können Benzoesäure und Glycin ohne Vermittlung der Niere zu Hippursäure zusammentreten (SALOMON, *H.* **3**, 369; vgl. auch JAARSVELD, STOKVIS, *J.* **1879**, 980; VAN DER VELDE, STOK., *A. Pth.* **17**, 215). Nach Verfütterung großer Mengen Natriumbenzoat an Hammel tritt Benzoesäure zum Teil als Benzoylglykuronsäure $C_{13}H_{14}O_8$ (S. 172) im Harn auf (MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **6**, 502). Über das Auftreten von reduzierenden Verbindungen im Harn bei Menschen, Hunden und Kaninchen nach Verabreichung von Natriumbenzoat vgl.: SALKOWSKI, *H.* **1**, 25; **4**, 135; KOBERT, SCHULTE, *Schmidts Jahrbuch der gesamten Medizin* **158**, 12; WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **7**, 236; BRUGSCH, HIRSCH, *C.* **1907** I, 57; MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **6**, 506; LEWINSKI, *A. Pth.* **58**, 404. Benzoesäure geht beim Verfüttern an Hühner in Ornithursäure $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 923) über (JAFFÉ, *B.* **10**, 1925; **11**, 406).

Zum biochemischen Verhalten der Benzoesäure vgl. ferner ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1187.

Verwendung.

Benzoesäure wird infolge ihrer gärungs- und fäulnishemmenden Wirkung — meist in Form ihres Natriumsalzes — zur Konservierung von Nahrungsmitteln verwendet; vgl. dazu LEHMANN, *Ch. Z.* **32**, 950; WILEY, *C.* **1908** II, 1882; v. VIETINGHOFF-SCHEEL, *Ch. Z.* **33**, 181; GERLACH, Physiologische Wirkungen der Benzoesäure und des benzoesauren Natrons [Wiesbaden 1909], S. 92. Zur konservierenden Wirkung der Benzoesäure vgl. die Angaben unter biochemischem Verhalten, diese S. o. Zur therapeutischen Verwendung der Benzoesäure vgl. GERLACH, S. 8; Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. 1910, Bd. I [Berlin 1911], S. 78. — In der Farbenfabrikation dient Benzoesäure zur Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen, z. B. von Anthracenbraun (*Schultz, Tab.* No. 782); ferner zur Herstellung von Chromgrün (*Schultz, Tab.* No. 509) und von Alizaringelb A (*Schultz, Tab.* No. 770). Zur Verwendung der Benzoesäure bei der Darstellung von Anilinblau vgl. *Schultz, Tab.* No. 521. — Verwendung der Benzoesäure bei der galvanischen Vernickelung: POWELL, *C.* **1881**, 823.

Analytisches.

Verwendung der Benzoesäure als Urmaß in der Acidimetrie: PHELPS, WEED, *Z. a. Ch.* **59**, 114; *C.* **1908** II, 902.

Nachweis. Charakteristisch für Benzoesäure ist ihre Krystallform und die Fähigkeit, bei verhältnismäßig geringer Wärme ohne Verkohlung zu sublimieren (vgl. LUNGE, BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. III [Berlin 1911], S. 942; NESTLER, *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* **27**, 64; *C.* **1909** I, 1439; K. FISCHER, GRUENERT, *Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel* **17**, 725; *C.* **1909** II, 561. Zum Nachweis der Benzoesäure kann die Überführung in ihr schwerlösliches basisches Eisensalz dienen; man neutralisiert die zu untersuchende wäßr. Lösung vorsichtig mit verd. Kalilauge und versetzt mit etwas Natriumacetatlösung und stark verd. neutraler Eisenchloridlösung; oder man dampft die ammoniakalische Lösung der zu untersuchenden Substanz auf ein kleines Vol. bis zur neutralen Reaktion

ein und versetzt mit einigen Tropfen einer 1%igen Eisenchloridlösung; selbst bei Anwesenheit von nur 0,001 g Benzoesäure entsteht eine milchige Trübung von fleischfarbenem Aussehen (K. FI., GR.). Zum Nachweis mit Eisenchlorid vgl. auch BREUSTEDT, *Ar.* **237**, 171; v. GENERSICH, *Ztschr. f. Unter. Nahrgs.- u. Genußmittel* **16**, 223; *C.* **1908** II, 1127. — Man führt Benzoesäure durch Nitrierung in 3.5-Dinitro-benzoesäure über, deren ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Ammoniumhydrosulfid infolge Bildung des Ammoniumsalzes der 5-Nitro-3-amino-benzoesäure eine rotbraune Färbung gibt (MOHLER, *Bl.* [3] **3**, 415). Man übergießt die zu prüfende Substanz in einem Reagensrohr mit 2 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. und dann mit 0,2 ccm rauchender oder gewöhnlicher Salpetersäure und erhitzt unter Rühren so, daß die Flamme den Boden der Röhre nicht berührt; sobald die Flüssigkeit Blasen zu werfen beginnt, hört man mit dem Rühren auf, erhitzt weiter, bis die Dämpfe in der Röhre dicht geworden sind und sich mit weißen Dämpfen gemischt haben. Man gibt nach dem Erkalten unter Umschwenken 5—6 ccm Wasser und so lange gesättigte Natriumsulfitlösung hinzu, bis keine gelben Dämpfe mehr in der Röhre sind, läßt erkalten und überschichtet die Flüssigkeit mit Ammoniak, worauf eine orangerote Färbung auftritt (HALPHEN, *C.* **1908** II, 1129). Zum Nachweis durch Überführung in 3.5-Dinitro-benzoesäure usw. vgl. auch REED, *Am. Soc.* **29**, 1626; K. FI., GR. — Nachweis durch Überführung in Salicylsäure: Man dampft die Lösung der zu untersuchenden Substanz in 1 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge in einem Silbertiegel im Wasserbade zur Trockne ein, schmilzt dann mit 2 g grob gepulvertem Ätzkali, hält noch ca. 2 Minuten durch Erhitzen mit kleiner Flamme flüssig, rührt währenddessen einige Male um, löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, zieht mit Äther aus, dunstet die äther. Flüssigkeit unter Zusatz von ca. 1 ccm Wasser ein und prüft den wäßr. Rückstand mit einigen Tropfen 0,05%iger $FeCl_3$-Lösung auf Salicylsäure (K. FI., GR.). Man versetzt 1 ccm der zu untersuchenden, ca. 0,1%igen wäßr. Lösung mit 1 Tropfen einer mit 9 Vol. Wasser verd. 3%igen H_2O_2-Lösung und 1 Tropfen einer mit 9 Vol. Wasser verd. offizinellen $FeCl_3$-Lösung; war Benzoesäure anwesend, so tritt nach ca. 1 St., beim Erhitzen im siedenden Wasserbade sofort, Violettfärbung ein (JONESCU, *C.* **1909** II, 312, 754). — Nachweis durch Überführung in Benzaldehyd: Man mischt die zu untersuchende Substanz mit 2 Tropfen 50%iger Ameisensäure, übersättigt mit Kalkmilch, trocknet ein und erhitzt den Rückstand vorsichtig in einem Glasrohr; war Benzoesäure anwesend, so ist ein deutlicher Geruch von Benzaldehyd wahrnehmbar (BREU., *Ar.* **237**, 171; vgl. FI., GR.). — Nachweis durch Überführung in Benzoesäureäthylester: Man löst die zu prüfende Substanz in wenig absol. Alkohol auf, kocht mit konz. Schwefelsäure auf, versetzt nach dem Erkalten mit Wasser und dann mit 5 ccm Äther, schüttelt um und taucht in die äther. Lösung einen Streifen Filtrierpapier; der nach dem Verdunsten des Äthers auftretende Geruch des Benzoesäureäthylesters zeigt das Vorhandensein der Benzoesäure an (RÖHRIG, *Ch. Z.* **31**, 827; vgl. K. FI., GR.). Erkennung der Benzoesäure an der Bildung ihres Äthylesters beim Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kalium: CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** I, 467; *G.* **36** I, 108. — Nachweis von Benzoesäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Jodsäure: VITALI, *C.* **1891** I, 668.

Mikrochemischer Nachweis der Benzoesäure: BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 4. Heft [Hamburg-Leipzig], S. 71; NESTLER, *C.* **1909** I, 1439.

Nachweis der Benzoesäure in Milch: MEISSL, *Fr.* **21**, 531; HORN, *C.* **1888**, 260; BREUSTEDT, *Ar.* **237**, 171; DROOP, RICHMOND, MILLER, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **16**, 256; ROBIN, *C.* **1909** I, 1510, in Fetten: HALPHEN, *C.* **1908** II, 1130; ROBIN, *C.* **1908** II, 2041; K. FISCHER, GRUENERT, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs-. u. Genußmittel* **17**, 732; *C.* **1909** II, 561, in Fleisch: RÖHRIG, *Ch. Z.* **31**, 827; K. FI., GR., in Früchten, Marmeladen, Fruchtsäften, Wein, Bier: MOHLER, *Bl.* [3] **3**, 415; SPAETH, *C.* **1901** II, 1240; DE BREVANS, *C.* **1901** II, 1370; LEACH, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **9**, 50; REED, *Am. Soc.* **29**, 1626; GUARNIERI, *C.* **1906** II, 461; FORMENTI, SCIPIOTTI, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **12**, 288; *C.* **1906** II, 1517; NESTLER, *C.* **1909** I, 1439; ROBIN, *C.* **1909** I, 1510. Zum Nachweis in Nahrungs- und Genußmitteln vgl. ferner SCOVILLE, *C.* **1908** I, 413; v. GENERSICH, *C.* **1908** II, 1127; JONESCU, *C.* **1909** II, 312, 754; BEYTHIEN, Handbuch der Nahrungsmittel-Untersuchung, Bd. I [Leipzig 1914], S. 107, 210, 320, 454, 471, 484, 708.

Prüfung der offizinellen Benzoesäure auf Chlorgehalt: RAIKOW, *C.* **1899** I, 1043; SÜSS, *C.* **1900** II, 545; RUPP, *C.* **1900** II, 780; CORMIMBOEUF, GROSMANN, *C.* **1906** II, 812; **1907** I, 581; BELLONI, *C.* **1906** II, 1862. Zur Prüfung der offizinellen Benzoesäure auf Reinheit vgl. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 11; LUNGE, BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. 940. Zur Unterscheidung der aus Siambenzoe erhaltenen offizinellen Benzoesäure von Benzoesäuren anderer Herkunft mittelst ihres Verhaltens gegen Kaliumpermanganatlösung vgl. SCHACHT, *Ar.* **219**, 321; SCHNEIDER, *Ar.* **220**, 401, 892; SCHAER, *Ar.* **220**, 426; LEUCKEN, *Ar.* **220**, 518.

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung der Benzoesäure löst man 1 g der Säure in 10 ccm n-Kalilauge, verdünnt mit 40 ccm Wasser und titriert mit n-Salzsäure gegen Phenolphthalein (LUNGE, BERL, Chemisch-technische Untersuchungs-

methoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. 942). Benzoesäure läßt sich auch in stark verd. wäßr. Lösung direkt mit $^n/_{10}$-Barytwasser titrieren (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3956).

Zur quantitativen Bestimmung der Benzoesäure in Nahrungs- und Genußmitteln vgl. MEISSL, *Fr.* **21**, 531; HORN, *C.* **1888**, 260; FORMENTI, SCIPIOTTI, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **12**, 288; *C.* **1906 II**, 1517; REED, *Am. Soc.* **29**, 1628; WALL, BRADSHAW, *C.* **1908 I**, 2209; v. GENERSICH, *C.* **1908 II**, 1127; LEHMANN, *Ch. Z.* **32**, 949; WEST, *C.* **1909 II**, 1168. Bestimmung der Benzoesäure im Harn neben Hippursäure: HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 8. Aufl. [Berlin 1909], S. 599, neben Hippursäure und Benzoylglykuronsäure: MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **6**, 534. — Zur Trennung der Benzoesäure von Zimtsäure vgl.: SCHERINGA, *C.* **1907 II**, 1020; DE JONG, *C.* **1908 II**, 1293; *R.* **28**, 346.

Bestimmung von Benzoylgruppen. Man erwärmt 0,5—0,7 g Substanz mit 5 g Ätznatron und 50 ccm entwässertem Methylalkohol ca. 1 Stde. im Wasserbade am Rückflußkühler, versetzt die abgekühlte Lösung mit 50 ccm Phosphorsäurelösung (D: 1,104), destilliert die abgespaltene Benzoesäure mit Wasserdampf über und titriert sie mit $^n/_{10}$-Barytlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3956).

Additionelle Verbindungen der Benzoesäure.

Verbindung der Benzoesäure mit Schwefelsäure $C_7H_6O_2 + H_2SO_4$. *B.* Man löst Benzoesäure in der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure im Wasserbade und kühlt die Lösung ab (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 213). Nadeln. — Verbindung von Benzoesäure mit Dichloressigsäure $C_7H_6O_2 + C_2H_2O_2Cl_2$. *B.* Durch Auflösen von Benzoesäure in Dichloressigsäure (H., v. D., *R.* **21**, 353).

Salze der Benzoesäure (Benzoate).

a) Benzoate anorganischer Basen,

geordnet auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33).

$NH_4C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$. Platten (aus Alkohol). F: ca. 190°; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (FARMER, *Soc.* **83**, 1442). — $NH_4C_7H_5O_2$. Tafeln. Rhombisch bipyramidal (ZIRNGIEBL, *Z. Kr.* **36**, 137; vgl. MARIGNAC, *J.* **1857**, 332). D_4: 1,262 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613). Leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der wäßr. Lösung entsteht unter Abspaltung von NH_3 ein saures Salz (BERZELIUS, *Gehlens Journal für die Chemie und Physik* **2**, 282 [1806]; BE., Lehrbuch d. Chemie. 3. Aufl., Bd. VI [Dresden und Leipzig 1837], S. 175). — Hydroxylaminbenzoat $HO\cdot NH_2 + C_7H_6O_2$. Sehr wenig löslich in Wasser (SSABANEJEW, Ж. **31**, 380; *C.* **1899 II**, 32). — Hydrazinbenzoat $H_2N\cdot NH_2 + C_7H_6O_2$. Blättchen. Erweicht bei 114°, schmilzt gegen 123°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Liefert bei 8-stdg. Kochen Benzoesäurehydrazid und in geringer Menge symm. Dibenzoylhydrazin (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3240). — Lithiumbenzoat. Blättchen. Löslich in $3^1/_2$ Tln. Wasser von 15°, in $2^1/_2$ Tln. Wasser von 100° und in 10 Tln. kaltem Alkohol (D: 0,838). (SHUTTLEWORTH, *J.* **1875**, 556). — $NaC_7H_5O_2 + H_2O$. Prismen, die an der Luft trübe werden. Verliert das Krystallwasser bei 120° (SESTINI, *Bl.* [2] **13**, 488). 1 Tl. des trocknen Salzes löst sich in 13 Tln. 90%igem Alkohol (HAGER, *Fr.* **22**, 109). — $KC_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$ (FA., *Soc.* **83**, 1442). Blättchen (aus Alkohol). Die Krystalle werden allmählich trübe unter Abscheidung von Benzoesäure (ERLENMEYER jun., *B.* **42**, 517). Wenig löslich in kaltem Wasser (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 312; *J.* **1852**, 450; *A.* **87**, 150); schwer löslich in Alkohol (FARMER, *Soc.* **83**, 1442). — $KC_7H_5O_2 + 3H_2O$. Blättchen, die an der Luft verwittern. Verliert das Krystallwasser bei 110° (SESTINI, *Bl.* [2] **13**, 488). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 17,5°: 41,1 g, bei 25°: 42,4 g und bei 50°: 46,6 g des wasserfreien Salzes (PAIETTA, *G.* **36 II**, 69; *C.* **1906 II**, 951). — $2CuC_7H_5O_2 + 5NH_3$ (JOANNIS, *C. r.* **138**, 1500). — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Tafeln (aus heißem Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 110°; schwer löslich in kaltem Wasser (SE., *Bl.* [2] **13**, 491). — $AgC_7H_5O_2$. Blättchen (aus Wasser) (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 258). 1 Liter der bei 25° gesättigten wäßr. Lösung enthält 0,01144 Grammoleküle (NOYES, SCHWARTZ, *Am. Soc.* **20**, 744). Löslich in 5910 Tln. kaltem, 2150 Tln. siedendem Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **35**, 1094). Das trockne Salz absorbiert 2 Mol. NH_3 (REYCHLER, *B.* **17**, 2264).

$Mg(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. Verliert bei 110° das Krystallwasser; 1 g wasserfreies Salz löst sich in 22 ccm Wasser von 25° (SE., *Bl.* [2] **13**, 489). — $Mg(C_7H_5O_2)_2 + 4H_2O$. Löslichkeit in Wasser bei 15°: 5,8%, bei 100°: 16,4% (TARUGI, CHECCHI, *G.* **31 II**, 442). — $Ca(C_7H_5O_2)_2$ Löslichkeit in Wasser bei 15°: 8,6%, bei 100°: 10,2% (TA., CHE., *G.* **31 II**, 442). — $Ca(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 191; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* **132**, 151). Rhombisch (SCHABUS, *J.* **1854**, 409). Verliert das Kristallwasser bei 100° (K., L.). D_4: 1,435—1457, (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613). 1 Tl. löst sich in 37,7 Tln. Wasser von 5° (BEI., REI., *A.* **132**, 320). — $Sr(C_7H_5O_2)_2$. Löslichkeit in Wasser: bei 15° 5,2%, bei 100°

5,6% (TA., CHE., G. **31** II, 442). — $Sr(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Prismen. Wird bei 130—140° im trocknen Luftstrom langsam wasserfrei; die wäßr. Lösung reagiert neutral; 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 15,7° 5,31 g, bei 24,7° 5,40 g, bei 31,4° 5,56 g und bei 40,9° 5,77 g des wasserfreien Salzes (PAIETTA, G. **36** II, 69; C. **1906** II, 951). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Verwittert an der Luft und wird bei 100° wasserfrei (Ko., LAU., A. **115**, 191). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. D_4: 1,800 (SCHR., B. **12**, 564). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 6H_2O$. Löslichkeit in Wasser bei 15°: 4,3%, bei 100°: 10,1% (TA., CHE., G. **31** II, 442). — $Zn(C_7H_5O_2)_2$. Tafeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (SESTINI, Bl. [2] 13, 490). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 15,9° 2,55 g, bei 17° 2,49 g, bei 27,8° 2,14 g, bei 31,3° 2,05 g, bei 37,5° 1,87 g, bei 49,8° 1,62 g und bei 59° 1,45 g des Salzes (PARIETTA, G. **36** II, 70; C. **1906** II, 951). — $Cd(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol (SCHIFF, A. **104**, 325). — $HgC_7H_5O_2$. Nadeln, die am Lichte gelb werden (HARFF, Ar. **55** [1836], 284; BURCKHARDT, Ar. **61** [1837], 276). Unlöslich in kaltem Alkohol, kaltem Äther, kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser (B.). Wird durch siedenden Alkohol unter Ausscheidung von Quecksilber zersetzt (B.). — $Hg(C_7H_5O_2)_2$. Nadeln (aus Chloroform). F: 165° (DIMROTH, C. **1901** I, 454; B. **35**, 2870). — $Hg(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Nadeln (BURCKHARDT, Ar. **61**, 278). Ziemlich löslich in heißem Wasser (B.). Löslich in 370 Tln. Alkohol (HARFF, Ar. **55**, 286). Scheidet beim Kochen mit Wasser ein basisches Salz aus (H.).

Borsäure-benzoesäure-anhydrid, Bortribenzoat $C_{21}H_{15}O_6B = B(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$ s. S. 181. — $(HO)_3Al_2(C_7H_5O_2)_3 + H_2O$. Krystalle. Wird bei 120° wasserfrei; sehr leicht löslich in kaltem Wasser (SESTINI, Bl. [2] 13, 489). — $Sc(C_7H_5O_2)_3$. Krystallinisches Pulver. Etwas löslich in Wasser und Alkohol (CROOKES, Z. a. Ch. **61**, 370; C. **1909** I, 1145). — $La(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$. Körnige Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei; schwer löslich in Wasser (CZUDNOWICZ, J. pr. [1] **80**, 41; J. **1860**, 129). — $Ce(C_7H_5O_2)_3$. Weißes mikrokrystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, C. **1907** I, 1790). — $Ce(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$. Krystallkörner. Wird bei 100° wasserfrei; oberhalb 100° erfolgt Zersetzung; schwer löslich in Wasser (CZUDNOWICZ, J. pr. [1] **82**, 284; J. **1861**, 190). — $Yb(C_7H_5O_2)_3$. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser (CLEVE, Z. a. Ch. **32**, 160).

$O_5Zr_4(C_7H_5O_2)_6$. Löslich in Benzol, Aceton (TANATAR, KUROWSKI, Ж. **39**, 1632; C. **1908** I, 1523). — $Cl_2Zr(C_7H_5O_2)_2$. Krystallinisch (ROSENHEIM, HERTZMANN, B. **40**, 812). — $Sn(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Rötlichweißer Niederschlag. Wird bei 110° wasserfrei; unlöslich in Wasser (SE., Bl. [2] 13, 491). — $C_7H_6O_2 + 9Sn(OH)_4 + 9H_2O$. Farbloser Niederschlag. Wird bei 110° wasserfrei (SE., Bl. [2] 13, 492). — $Pb(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Blättchen (aus siedender verd. Essigsäure). Wird bei 100° wasserfrei (BERZELIUS, A. ch. [1] **94**, 314; Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., Bd. VI [Dresden u. Leipzig 1837], S. 178). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,149 g, bei 40,6° 0,249 g und bei 49,5° 0,31 g des wasserfreien Salzes (PAIETTA, G. **36** II, 69; C. **1906** II, 951). — $Pb(C_7H_5O_2)_2 + 2PbO$ (BERZELIUS).

Arsenigsäure-benzoesäure-anhydrid, Arsentribenzoat $C_{21}H_{15}O_6As = As(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$ s. S. 181. — $C_7H_6O_2 + SbCl_5$. Luftbeständige Nadeln. F: 71°. Beim Erhitzen entsteht Benzoylchlorid; Wasser zersetzt unter Bildung von Antimonsäure (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, B. **35**, 1117). — $Bi(C_7H_5O_2)_3$. Nadeln (VANINO, HARTL, J. pr. [2] **74**, 149).

$Cr(C_7H_5O_2)_2$ (bei 100°) (MOBERG, J. pr. [1] **44**, 331; A. **68**, 307). — $Cr(C_7H_5O_2)_3 + xH_2O$. Hellblauer Niederschlag. Wird bei 100—110° wasserfrei (SCHIFF, A. **124**, 169). — $HO\cdot Cr(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$ (SCHIFF, A. **124**, 170).

$Mn(C_7H_5O_2)_2 + 4H_2O$. Morgenrote Säulen. Wird bei 100—105° wasserfrei; 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 16° 6,556 Tle. wasserhaltigen Salzes (SEUBERT, B. **20**, 791). — $Fe(C_7H_5O_2)_2$ (?). Krystalle (BERZELIUS; vgl. SESTINI, Bl. [2] 13, 492). — $(HO)_3Fe_2(C_7H_5O_2)_3 + 6H_2O$. Fleischfarbener Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird durch Kochen mit Wasser zersetzt (HISINGER, *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi* **3** [1810], 155; *Scherers Allgem. Nordische Annalen d. Chemie* **2** [1819], 39; s. auch THOMSON in Gm. **3**, 32). — $Co(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Zugespitzte Blättchen. Verliert beim Erwärmen das Krystallwasser und wird dann blauviolett. Sehr leicht löslich in Wasser (SE., Bl. [2] **13**, 490). — $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. Hellgrüne Krystalle. Ziemlich löslich in heißem Wasser; wird bei 110° wasserfrei (SE., Bl. [2] 13, 490).

b) Benzoate derjenigen organischen Verbindungen basischen Charakters, welche in diesem Handbuche vor Benzoesäure abgehandelt sind.

Benzoat des Harnstoffs $CH_4ON_2 + C_7H_6O_2$. *B.* Beim Lösen von Harnstoff und Benzoesäure in absol. Alkohol (DESSAIGNES, J. **1857**, 545). — Blättrige Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Saures Benzoat des Methylamins $CH_5N + 2C_7H_6O_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoesäure auf die wäßr. Lösung von Methylamin und allmähliche Abspaltung von Methylamin aus dem gebildeten neutralen Benzoat des Methylamins oder durch Einw. von gasförmigem

Methylamin auf die äther. Lösung von Benzoesäure (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] **29**, 545). Krystallinische Masse. F: 110°. Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform, CS_2. — Neutrales Benzoat des Methylamins $CH_5N+C_7H_6O_2$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf Benzoesäure (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1411). Sehr hygroskopische Masse. Schmilzt bei 110—112° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Saures Benzoat des Dimethylamins $C_2H_7N+2C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 127°; schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht in Alkohol (D., *A. ch.* [7] **29**, 545). — Saures Benzoat des Trimethylamins $C_3H_9N+2C_7H_6O_2$. Fischartig riechende Flitter (aus Alkohol). F: 113°; ziemlich löslich in Alkohol und Äther, sonst wenig löslich (D., *A. ch.* [7] **29**, 546). — Benzoat des Tetramethylammoniumhydroxyds $C_{11}H_{17}O_2N = C_4H_{12}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetramethylammoniumhydroxyd und Benzoesäure (LAWSON, COLLIE, *Soc.* **53**, 631). Beim Erhitzen von gasförmigem Trimethylamin mit Benzoesäuremethylester im geschlossenen Rohr auf 160° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **35**, 2759). Nadeln. F: ca. 192° (W., K.). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes (W., K.). Bei der Destillation erfolgt Spaltung in Benzoesäuremethylester und Trimethylamin (L., C.). — Saures Benzoat des Äthylamins $C_2H_7N+2C_7H_6O_2$. Zerfließliche Nadeln (aus Äther). F: 92°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sonst fast unlöslich (D., *A. ch.* [7] **29**, 547). — Saures Benzoat des Diäthylamins $C_4H_{11}N+2C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 100—101°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin (D., *A. ch.* [7] **29**, 547). — Benzoat des Dipropylamins $C_6H_{15}N+C_7H_6O_2$. Prismen (aus Äther). F: 107—108°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin in der Kälte (D., *A. ch.* [7] **29**, 548). — Benzoat des Isobutylamins $C_4H_{11}N+C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°; löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Äther (D., *A. ch.* [7] **29**, 550). — Benzoat des Diisobutylamins $C_8H_{19}N+C_7H_6O_2$. Prismen. F: 92—93°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser (D., *A. ch.* [7] **29**, 550).

Benzoat des Triäthylzinnhydroxyds (Bd. IV, S. 633) $(C_2H_5)_3Sn\cdot O\cdot C_7H_5O$. Prismatische Krystalle. F: 80°; sublimiert bei stärkerem Erhitzen; schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Alkohol (KULMIZ, *J. pr.* [1] **80**, 90; *J.* **1860**, 379).

Benzoat des β-Oxy-γ-o-kresoxy-propylamins (Bd. VI, S. 357) $C_{10}H_{15}O_2N+C_7H_6O_2$. Prismen (aus feuchtem Essigester). Erweicht bei 131° und schmilzt bei 132—133° (BOYD, KNOWLTON, *Soc.* **95**, 1805).

Umwandlungsprodukt von unbekannter Konstitution aus Benzoesäure.

Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. α-Naphthochinon mit 3 Tln. Benzoesäure auf 160°; den gleichzeitig entstehenden Farbstoff entfernt man durch Auskochen mit Anilin (JAPP, MILLER, *Soc.* **39**, 221). — Hellrötlichbraune Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in den gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln und in Natronlauge. Wird von Chromsäuregemisch oxydiert, ohne Benzoesäure zu liefern. Mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung entsteht Phthalsäure. HI (mit Phosphor) ist bei 250° ohne Wirkung. Entwickelt mit Zinkdiäthyl bei 100° kein Gas.

Funktionelle Derivate der Benzoesäure.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

Benzoesäuremethylester, Methylbenzoat $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *V.* Im Tuberosenblütenöl (SCHIMMEL & Co., Ber. v. April **1903**, S. 75; *C.* **1903** I, 1086; vgl. A. HESSE, *B.* **36**, 1467). Im Ylang-Ylangöl (SCHIMMEL & Co., Ber. Oktober **1901**, S. 57; Ber. April **1902**, S. 64; *C.* **1901** II, 1007; vgl. DARZENS, *Bl.* [3] **27**, 84). Im Nelkenöl (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1903**, S. 51; *C.* **1903** I, 1086). In einer Cotorinde (aus Reyes-Riveralta, Bolivien) (O. HESSE, *J. pr.* [2] **72**, 245). — *B.* Bei der Destillation von Benzoesäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **58**, 50; *A.* **15**, 37). Bei der Destillation von trocknem Natriumbenzoat mit Dimethylsulfat (DUMAS, PÉLIGOT). Aus Benzoesäure und Dimethylsulfat in Wasser beim Schütteln (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 1332; R. M., HARTMANN, *B.* **40**, 1441). Man gibt unter starker Kühlung Chlorameisensäuremethylester zu wasserfreiem Pyridin, fügt Benzoesäure hinzu und erwärmt im Wasserbade (HERZOG, *B.* **42**, 2558). Durch Zufügen von Benzoesäure zu einer absol.-äther. Lösung von Benzoldiazoaminomethan $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot CH_3$ (Syst. No. 2228) (DIMROTH, *B.* **36**, 913). — *Darst.* Man sättigt eine Lösung von Benzoesäure in überschüssigem Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, digeriert einige Stunden im Wasserbade, destilliert und wäscht mit Wasser (CARIUS, *A.* **110**, 210 Anm.). Man erhitzt 5 g Kaliumbenzoat und 5 ccm Dimethylsulfat ca. 1 Stde. auf 205°

bis 210° und erwärmt das Destillat $^1/_2$ Stde. mit Wasser auf dem Wasserbade (GRAEBE, *A.* **340**, 246).

Flüssig. $Kp_{746,4}$: **199,2°** (korr.) (KOPP, *A.* **94**, 307); Kp_{760}: 198,6° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1174); Kp_{761}: 198,5° (DUMAS, PÉLIGOT); Kp_{768}: 195,5° (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 4). Siedepunkte bei verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, TESSE, *Ph. Ch.* **26**, 612, 614. D_4^4: 1,1035; D_{15}^{15}: 1,0942 (PER., *Soc.* **69**, 1174); D_4^{15}: 1,0937 (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 94); $D_{16,3}^{16,3}$: 1,0876 (KOPP, *A.* **94**, 307); D_{25}^{25}: 1,0869 (PER., *Soc.* **69**, 1174). Unlöslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther (DUMAS, PÉLIGOT). n_α^{20}: 1,51158; n_β^{20}: 1,52890; n_γ^{20}: 1,53989 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122**, 561); n_D^{15}: 1,52049 (LU.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 943,976 Cal. (ST., RO., H., *J. pr.* [2] **36**, 4). Spezifische Wärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 316. Magnetisches Drehungsvermögen: PER., *Soc.* **69**, 1237. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118; *C. r.* **149**, 343, 520. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 394; MATHEWS, *C.* **1906 I**, 224. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24 II**, 161.

Methylbenzoat wird durch 8-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 380—400° nicht verändert (ENGLER, LÖW, *B.* **26**, 1441). Bei der elektrolytischen Reduktion von Methylbenzoat an einer Bleikathode erhielten TAFEL, FRIEDERICHS (*B.* **37**, 3191; vgl. TAFEL, HAHL, *B.* **40**, 3313 Anm.) in methylalkoholisch-wäßr. Schwefelsäure bei ca. 12° Methyl-benzyläther, METTLER (*B.* **37**, 3694; D. R. P. 166181; *C.* **1906 I**, 615) in äthylalkoholisch-wäßr. Schwefelsäure bei 15—25° Methyl-benzyl-äther und Benzylalkohol. Methylbenzoat liefert mit höchst konz. Salpetersäure m-Nitro-benzoesäure-methylester neben wenig o-Nitrobenzoesäure-methylester (TAVERNE, *R.* **17**, 96). Beim Erhitzen von Methylbenzoat mit PCl_5 auf 160—180° entsteht Benzoylchlorid (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 751). Methylbenzoat gibt mit sirupöser Phosphorsäure eine krystallinische Verbindung $C_8H_8O_3 + H_3PO_4$ (s. u.) (RAIKOW, *Ch. Z.* **24**, 368; RAI., SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). Durch bei 200° entwässerte sirupöse Phosphorsäure wird Methylbenzoat unter Bildung von Benzoesäure und Dimethyläther zerlegt (RAI., TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1269). Wird von Natronlauge auf dem Wasserbade in Benzoesäure und Methylalkohol gespalten (CARIUS, *A.* **110**, 210 Anm.). Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali bei 25°: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 247. Methylbenzoat liefert mit gasförmigem Trimethylamin Tetramethylammoniumbenzoat (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **35**, 2759). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Methylbenzoat entstehen je nach den Bedingungen Dimethyl-phenyl-carbinol (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 476), β-Phenyl-propylen (Bd. V, S. 484) oder β.ε-Diphenyl-β-hexylen (?) (Bd. V, S. 651) und ein bei 52° schmelzendes Dimethyl-diphenyl-cyclobutan (dimolekulares β-Phenylpropylen) (Bd. V, S. 652) (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 152, 155, 158). Mit Isobutylmagnesiumbromid entsteht Isobutyl-phenyl-carbinol, mit Isoamylmagnesiumbromid Diisoamyl-phenylcarbinol (SCHORYGIN, *B.* **40**, 3115). Methylbenzoat liefert bei der Einw. von Natrium und Quecksilberdiäthyl in absol. Äther im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom Diäthyl-phenylcarbinol (SCHO., *B.* **41**, 2720).

Verbindung mit Phosphorsäure $C_8H_8O_2 + H_3PO_4$. *B.* Durch Schütteln von Methylbenzoat mit sirupöser Phosphorsäure (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). — Blättchen. — Wird schon durch Stehen an der Luft, durch Äther oder durch Schmelzen dissoziiert.

Verbindung mit Magnesiumjodid $MgI_2 + 3C_8H_8O_2$. *B.* Durch Vermischen des Methylbenzoats mit dem Diätherat $MgI_2 + 2(C_2H_5)_2O$ (MENSCHUTKIN, Ж. **37**, 1213; *C.* **1906 I**, 649, 1328). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 115—117°.

Benzoesäureäthylester, Äthylbenzoat $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoesäure und Alkohol in Gegenwart von Salzsäure in der Wärme (DUMAS, BOULLAY, *A. ch.* [2] **37**, 20; *Ann. d. Physik* **12**, 435; LIEBIG, *A.* **65**, 351). Beim Durchleiten von Alkoholdampf durch ein auf 120—140° erhitztes Gemisch von Benzoesäure und einer aromatischen Sulfonsäure (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 18). Beim Kochen von Benzoesäure mit Alkohol in Gegenwart von entwässertem Kupfersulfat und kleinen Mengen konz. Schwefelsäure oder mit Kaliumpyrosulfat (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3348, 3351). Aus Silberbenzoat, Äthyljodid und Alkohol bei 50—100° (NEF, *A.* **309**, 153). Beim Kochen von Benzoesäure mit Chlorameisensäureäthylester (EINHORN, *B.* **42**, 2773). Beim Kochen von Äthylkohlensäure-benzoesäureanhydrid, neben anderen Produkten (EIN.). Aus Benzoylchlorid und Alkohol (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 274). Beim Eintragen von wasserfreiem Eisenchlorid in eine Lösung von Benzoylchlorid in Äther (WEDEKIND, HAEUSSERMANN, *B.* **34**, 2081). Beim Erhitzen von Benzoyljodid mit absol. Äther im geschlossenen Rohr auf 103°, neben Äthyljodid (KISHNER, Ж. **41**, 653, 656; *C.* **1909 II**, 1132). Beim Kochen von Benzoyljodid mit Äthyl-isoamyl-äther, neben anderen Produkten (KI.). Aus 15 g Benzaldehyd, 35 g Silberoxyd und 48 g Äthyljodid (LANDER, *Soc.* **77**, 746). Aus Phenylmagnesiumbromid und Chlorameisensäureäthylester in Äther, neben kleinen Mengen Triphenylcarbinol (HOUBEN, *B.* **36**, 3087). — *Darst.* Man kocht 50 g Benzoesäure mit 100 g absol. Alkohol und 10 g konz. Schwefelsäure 3 Stdn. (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3253). Quantitative Versuche zur Dar-

stellung des Äthylbenzoats aus Benzoesäure und HCl-haltigem Alkohol mit oder ohne $ZnCl_2$ oder aus Benzoesäure, Alkohol und Schwefelsäure: J. K. PHELPS, M. A. PHELPS, OSBORNE, *Amer. Journ. Science Silliman* [4] **25**, 39; *C.* **1908** I, 727. Befreiung des Äthylbenzoats von freier Säure durch festes K_2CO_3: J. K. PHELPS, M. A. PHELPS, EDDY, *Amer. Journ. Science Silliman* [4] **26**, 253; *C.* **1908** II, 1247.

Flüssig. $Kp_{745,5}$: 212,9° (KOPP, *A.* **94**, 309); Kp_{760}: 211,7—211,9° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1174), 211,2° (LINNEMANN, *A.* **160**, 208); Kp_{762}: 211,3—211,5° (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 5). Siedepunkte unter verschiedenen Drucken: KURBATOW, Ж. **35**, 330; *C.* **1903** II, 323. D_4^4: 1,0614 (PER., *Soc.* **69**, 1174); $D_{10,5}^{10,5}$: 1,0556 (KOPP), 1,0539 (DUMAS, BOULLAY); D_4^{15}: 1,0509 (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 94); D_{15}^{15}: 1,0523 (PER., *Soc.* **69**, 1174); D_{25}^{25}: 1,0452 (PER., *Soc.* **69**, 1174). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und in Eisessig: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 731. n_α^{20}: 1,50104; n_β^{20}: 1,51715; n_γ^{20}: 1,52749 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122**, 561); n_D^{15}: 1,50790 (LU.). Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* **16**, 18. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1099,307 Cal. (STO., RO., HE.). Verdampfungswärme: KUR., Ж. **35**, 323; *C.* **1903** II, 323. Spezifische Wärme: SCHIFF, *A.* **234**, 316; KUR., Ж. **35**, 123; *C.* **1903** I, 1114. Magnetisches Drehungsvermögen: PER., *Soc.* **69**, 1237. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 394; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 164. Leitfähigkeit in flüssigem Jodwasserstoff: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 158.

Äthylbenzoat zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr oberhalb 305° in Äthylen und Benzoesäure (ENGLER, LÖW, *B.* **26**, 1441; COLSON, *C. r.* **147**, 1054). Bei der elektrolytischen Reduktion von Äthylbenzoat in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure erhielt METTLER (*B.* **37**, 3695; D. R. P. 166181; *C.* **1906** I, 615) Benzylalkohol und Äthyl-benzyl-äther, während TAFEL, FRIEDERICHS (*B.* **37**, 3190; vgl. TAFEL, HAHL, *B.* **40**, 3313 Anm.) nur Äthyl-benzoyl-äther isolierten. Chlor bei 200° liefert viel Benzoylchlorid und wenig Acetylchlorid (SEELIG, *J. pr.* [2] **39**, 173, 178). Beim Erhitzen mit Brom auf 170—270° werden Benzoesäure und Äthylenbromid gebildet (NAUMANN, *A.* **133**, 200). Mit Chlorwasserstoff bei 180° reagiert Äthylbenzoat unter Bildung von Benzoesäure und Äthylchlorid (SEELIG). PCl_5 erzeugt bei 140° Äthylchlorid und Benzoylchlorid (MICHAEL, *Am.* **9**, 213). Äthylbenzoat wird beim Erwärmen mit KOH unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Kaliumbenzoat und Kaliumacetat zerlegt (DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] **73**, 152). Erhitzt man Äthylbenzoat und wasserfreien Baryt im geschlossenen Rohr auf 150—180° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man Alkohol und Bariumbenzoat (BERTHELOT, FLEURIEU, *C. r.* **51**, 1021; *A. Spl.* **1**, 271). Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylbenzoat in alkoh. und in wäßr. Natronlauge: KREMANN, *M.* **26**, 318; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **11**, 430; KRE., *Z. El. Ch.* **11**, 558. Äthylbenzoat gibt mit Natriumäthylat keine additionelle Verbindung (VORLÄNDER, *B.* **36**, 269). Es wird von Natriumäthylatlösung auch beim Erwärmen auf 120° nicht verändert; beim Erwärmen auf 160° werden im wesentlichen Natriumbenzoat und Diäthyläther erhalten (GEUTHER, *Z.* **1868**, 658; *J.* **1868**, 513; vgl. auch GEUTHER, SCHIELE, *J. pr.* [2] **4**, 445). Äthylbenzoat gibt bei der Einw. von Natrium in Gegenwart von Äther etwas Benzoin (WAHL, *C. r.* **147**, 73; *Bl.* [4] **3**, 947; vgl. TINGLE, GORSLINE, *Am.* **40**, 84). Durch Einw. von Natriumamid auf Äthylbenzoat in Benzol entsteht Natriumbenzamid (TITHERLEY, *Soc.* **81**, 1527). Äthylbenzoat gibt mit wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (H. MEYER, *M.* **27**, 34) oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *C. r.* **25**, 734; *A.* **64**, 335) Benzamid. Beim Erhitzen von Äthylbenzoat mit bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak auf 125° entstehen nur geringe Mengen Benzamid (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* **35**, 855). Beim 5-stdg. Erhitzen von Äthylbenzoat mit Acetamid auf 270—290° im geschlossenen Rohr wird Benzamid gebildet (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **39**, 3351). Durch Einw. von Natriumacetamid auf Äthylbenzoat entstehen Benzamid und Dibenzamid (TITHERLEY, *Soc.* **81**, 1531). Äthylbenzoat gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Dimethyl-phenyl-carbinol (MATSUBARA, PERKIN, *Soc.* **87**, 671). Mit Äthylmagnesiumjodid erhält man analog Diäthyl-phenyl-carbinol (KLAGES, *B.* **36**, 3692), mit Benzylmagnesiumchlorid Phenyl-dibenzyl-carbinol (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1456). Mit Isoamylbromid und Natrium in Äther entsteht Diisoamyl-phenyl-carbinol, neben anderen Produkten (SCHORYGIN, *B.* **40**, 3115).

Verbindungen von Metallsalzen mit Äthylbenzoat. $MgBr_2 + 2C_9H_{10}O_2$. F: ca. 110° (MENSCHUTKIN, Ж. **37**, 1213; *C.* **1906** I, 649, 1328). — $MgI_2 + 3C_9H_{10}O_2$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: 105° (M.). — $AlCl_3 + C_9H_{10}O_2$. Krystalle (aus Benzol) (GUSTAVSON, Ж. **16**, 241) oder aus Schwefelkohlenstoff (WALKER, SPENCER, *Soc.* **85**, 1107). Fast unlöslich in CS_2 und Ligroin; leicht löslich in Benzol; wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung von Äthylbenzoat (G.). — $TiCl_4 + 2C_9H_{10}O_2$ (DEMARÇAY, *Bl.* [2] **20**, 129). — $TiCl_4 + C_9H_{10}O_2$ (D.). — $2TiCl_4 + C_9H_{10}O_2$ (D.). — $TiCl_4 + C_9H_{10}O_2 + CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (D.). — $ZrCl_4 + 2C_9H_{10}O_2$. Krystalle. Zersetzt sich an der Luft schnell unter Entwicklung von HCl (ROSENHEIM, HERTZMANN, *B.* **40**, 811). — $SbCl_5 + C_9H_{10}O_2$. Tafeln (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* **34**, 3380; ROS., LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1117).

Benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 100° erhitztes Gemenge von Glykol und Benzoesäure (SIMPSON, *A.* **113**, 121). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Benzimino-[β-chlor-äthyl]-äther (Syst. No. 925) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **25**, 2384). — Flüssig. Kp_{749}: 254—255° (G., N.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (S.).

Benzoesäure-[β-brom-äthyl]-ester $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus β-Brom-äthylalkohol und Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur (AUWERS, BERGS, *A.* **332**, 209). — Flüssig. Kp: 280—285° (teilweise Zersetzung). Kp_{15}: 147—149°.

Orthobenzoesäuretriäthylester, Orthobenzoesäureäthylester, Triäthylorthobenzoat $C_{13}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzotrichlorid mit Natriumäthylat auf 100° (LIMPRICHT, *A.* **135**, 87). Aus Phenylmagnesiumbromid und Orthokohlensäureäthylester (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **38**, 564). — Öl. Kp_{747}: 238—240°; D_0^0: 1,0061; D_0^{20}: 0,9902; riecht schwach nach Benzoesäureäthylester und zugleich nach Orthoameisensäureäthylester (TSCH.).

Benzoesäurepropylester, Propylbenzoat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Silberbenzoat und Propyljodid (LINNEMANN, *A.* **161**, 29). — Flüssig. Kp_{760}: 229,5° (korr.) (LI.), 230,6—230,9° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1174). D^{15}: 1,0248 (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 5); D^{16}: 1,0316 (LI.); D_4^{15}: 1,0274 (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 94); D_{15}^{15}: 1,0276; D_{25}^{25}: 1,0208 (PE., *Soc.* **69**, 1174). n_D^{15}: 1,50139 (LU.). Viscosität: PŘIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 695. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1255,010 Cal. (ST., RO., HE.). Spezifische Wärme: SCHIFF, *A.* **234**, 316. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1237.

Benzoesäure-[γ-brom-propyl]-ester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Trimethylenbromid und Natriumbenzoat bei 170—180° (MERCK, D. R. P. 192035; *C.* **1908** I, 780). — Öl. Kp_6: 147—149°. In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Benzoesäureisopropylester, Isopropylbenzoat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyljodid und Silberbenzoat in absol.-äther. Lösung, zuerst unter guter Kühlung, dann bei 80—100° (NEF, *A.* **318**, 20; vgl. SILVA, *Bl.* [2] **12**, 224). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf in absol. Äther suspendiertes Natriumisopropylat (NEF). Aus Benzoylchlorid und Isopropylalkohol auf dem Wasserbade (PERKIN, *Soc.* **69**, 1174). — Kp: 213—214° (NEF); Kp_{762}: 218—219° (S.); Kp_{760}: 218,5° (korr.); D_4^4: 1,0263; D_{15}^{15}: 1,0172; D_{25}^{25}: 1,0103 (P., *Soc.* **69**, 1174); D^{25}: 1,013 (S.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (S.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1237.

Benzoesäure-[β-chlor-isopropyl]-ester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit α-Chlor-β-oxy-propan zuerst im Wasserbade, dann im Ölbade auf 170° (MORLEY, GREEN, *B.* **17**, 3015). — Flüssig. D^{19}: 1,172; D^{45}: 1,149. — Wird durch Alkalien sehr leicht unter Bildung von Propylenoxyd verseift. Liefert mit Zinkdiäthyl die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O-CH \cdot CH_3 \\ | \\ O-CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2672).

Benzoesäure-[β.β-dichlor-isopropyl]-ester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von α.α-Dichlor-β-oxy-propan und Benzoylchlorid auf 150° (WOHL, *B.* **41**, 3607). — $Kp_{0,15-0,17}$: 92—94°.

Benzoesäure-[β.β′-dichlor-isopropyl]-ester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Sättigen eines Gemisches aus Benzoesäure und Glycerin bei 100° mit HCl (FRITSCH, *B.* **24**, 777; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 981). Aus α.γ-Dichlor-β-oxy-propan und Benzoylchlorid in der Hitze (GUTH, *Z. B.* **44**, 99). — Flüssig. Kp: 296° (schwache Zers.) (G.); siedet unter 150 mm Druck bei 230—235° (F.), unter 19 mm Druck bei 171—173° (G.). D^{15}: 1,28 (F.).

Benzoesäure-[β.γ-dichlor-propyl oder β.β′-dichlor-isopropyl]-ester oder Gemisch beider $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_3H_5Cl_2$. *B.* Aus α-Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) und Benzoylchlorid bei 180° (TRUCHOT, *A.* **138**, 298). — Öl. Kp_{40-50}: 222°. D^8: 1,441.

Benzoesäure-n-butylester, n-Butylbenzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Silberbenzoat und Butyljodid bei 130—140° (LINNEMANN, *A.* **161**, 193). Aus Benzoesäure, n-Butylalkohol und HCl (PERKIN, *Soc.* **69**, 1174). — Dickflüssig. Kp_{760}: 247,3° (korr.) (L.), 248,5—249,5° (P., *Soc.* **69**, 1174). D^{20}: 1,0000 (L.); D_4^4: 1,0198; D_{15}^{15}: 1,0111; D_{25}^{25}: 1,0048 (P., *Soc.* **69**, 1174). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1238. — $2C_{11}H_{14}O_2 + MgBr_2$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: ca. 130° (MENSCHUTKIN, *Ж.* **37**, 1213; *C.* **1906** I, 649, 1328).

Benzoesäure-[sek.-butyl]-ester, [sek.-Butyl]-benzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus sek.-Butylalkohol und Benzoylchlorid durch Erhitzen (NORRIS, GREEN, *Am.* **26**, 312). — Schwach bräunliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{757}: 234,5—235,5° (korr.). D_4^{25}: 0,9945.

Benzoesäureisobutylester, Isobutylbenzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoesäure und Isobutylalkohol mit HCl (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 4, 6). — Kp_{755}: 234° (ST., RO., HE.); Kp_{760}: 241,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1175). Siedepunkte bei verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 90. D_4^4: 1,0123; D_{15}^{15}: 1,0035; D_{25}^{25}: 0,9971 (PE., *Soc.* **69**, 1175). D^{15}: 1,0018 (ST., RO., HE.). Verdampfungswärme: KURBATOW, Ж. **40**, 1477; *C.* **1909** I, 635. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1411,972 Cal. (ST., RO., HE.). Spezifische Wärme: KU. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1238. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 394. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

Benzoesäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butyl]-ester $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B.* Aus Acetonchloroform (Bd. I, S. 382) mit Benzoylchlorid beim Erhitzen (WILLGERODT, DÜRR, *J. pr.* [2] **39**, 286). — Gelbes Öl. Kp: 282°.

Benzoesäure-[ε-brom-amyl]-ester $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Pentamethylenbromid und Natriumbenzoat bei 180° (MERCK, D. R. P. 192035; *C.* **1908** I, 780). — Schwach gelbes Öl. Kp_5: 185—187°.

Benzoesäureester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **[d-Amyl]-benzoat** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoesäure und linksdrehendem Amylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 291). — $n_D^{20,8}$: 1,4943 (G., CH.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{22}$: + 6,47° (GUYE, *Bl.* [3] **25**, 550). $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196.

Benzoesäureisoamylester, Isoamylbenzoat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Benzoesäure und Isoamylalkohol mittels HCl (KOPP, *A.* **94**, 311). Beim Kochen von Benzoyljodid mit Äthyl-isoamyl-äther, neben anderen Produkten (KISHNER, Ж. **41**, 656; *C.* **1909** II, 1132). Beim Erhitzen von Äthylbenzoat mit Isoamylalkohol auf 210—240° (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* **133**, 208). — Flüssig. $Kp_{745,6}$: 260,7° (KOPP, *A.* **94**, 311). Siedepunkte bei verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 91. $D_{14,4}^{14,4}$: 0,9925 (KOPP). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1570,048 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 6). Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 394; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 168. — Zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr von 305° an in Benzoesäure und einen Kohlenwasserstoff C_5H_{10} (ENGLER, LÖW, *B.* **26**, 1441; COLSON, *C. r.* **147**, 1055).

Benzoesäure-[tert.-butyl-carbin]-ester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und tert.-Butyl-carbinol beim Erhitzen am Rückflußkühler (TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 371). — Flüssig. Kp: 139—141°. D^0: 1,0037. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Benzoesäure-n-hexylester, n-Hexyl-benzoat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und der Natriumverbindung des n-Hexylalkohols (FRENTZEL, *B.* **16**, 745). — Nach Äpfeln riechende Flüssigkeit. Kp_{770}: 272°. D^{17}: 0,9985.

Benzoesäure-[äthyl-sek.-butyl-carbin]-ester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Kp_{17}: 147°; D^{16}: 0,987 (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 437).

Benzoesäure-n-octylester, n-Octyl-benzoat $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Octanol-(1) beim Erhitzen (PERKIN, *Soc.* **69**, 1175). — Flüssig. Kp: 305—306° (ZINCKE, *A.* **152**, 7); Kp_{210}: 258,4—260,4° (korr.); D_4^4: 0,9758; D_{15}^{15}: 0,9679; D_{25}^{25}: 0,9621 (PE., *Soc.* **69**, 1175). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1238.

Benzoesäure-[β-chlor-n-decyl]-ester oder Benzoesäure-[chlormethyl-n-octyl-carbin]-ester $C_{17}H_{25}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Decandiol-(1.2) und Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 120° und zuletzt auf 160° (GROSJEAN, *B.* **25**, 480). — Flüssig. Kp_{12}: 201°.

Benzoesäure-[β-isopropyl-β-isoamyl-äthyl]-ester $C_{17}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. NEF, *A.* **318**, 157. — *B.* Aus „Diamylalkohol" (Bd. I, S. 427) und Benzoesäure oder Benzoylchlorid (BORODIN, *J. pr.* [1] **93**, 419; *J.* **1864**, 338; GUERBET, *C. r.* **128**, 1003; *A. ch.* [7] **27**, 75). — Farbloses Öl. Kp_{40}: 210—212° (G.).

Benzoesäure-[methyl-n-nonyl-carbin]-ester $C_{18}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. Kp_{15}: 197,5—200° (MANNICH, *B.* **35**, 2144).

Benzoesäurecetylester, Cetylbenzoat $C_{23}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Cetylalkohol beim Erwärmen (BECKER, *A.* **102**, 221). Aus Cetylalkohol und Benzoesäure bei 200° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **56**, 71). — Schuppen (aus Äther durch Alkohol). F: 30° (BECKER). Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol (BECKER; BERTHELOT).

Benzoat des Hippokoprosterins $C_{34}H_{60}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{27}H_{55}$ bezw. $C_{34}H_{58}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{27}H_{53}$ s. Syst. No. 4729 c.

Benzoesäuremyricylester, Myricylbenzoat $C_{37}H_{66}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{61}$. *B.* Aus Myricylalkohol und Benzoylchlorid in einem Gemisch gleicher Teile Pyridin und Eisessig (MATTHES, SANDER, *Ar.* **246**, 170). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70° (GASCARD, *Bl.* [3] **11**, 186; M., S.).

Benzoesäure-psyllostearylester $C_{40}H_{72}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{33}H_{67}$. *B.* Aus Psyllostearylalkohol (Bd. I, S. 433) und Benzoesäureanhydrid bei 150—165° (SUNDWIK, *H.* **32**, 358). — F: 68° bis 69° (?).

Benzoesäureallylester, Allylbenzoat, γ-Benzoyloxy-α-propylen $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Silberbenzoat und Allyljodid (ZININ, *A.* **96**, 362; BERTHELOT, DE LUCA, *A. ch.* [3] **48**, 292; *A.* **100**, 360; CAHOURS, HOFMANN, *A.* **102**, 297). Aus Benzoylchlorid und Allylalkohol (B., DE L.; C., H.). — Bernsteingelbe Flüssigkeit. Kp: 228° (C., H.), 230° (B., DE L.), 242° (Z.); $Kp_{768,2}$: 230° (SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 387). D_4^4: 1,0671; D_{15}^{15}: 1,0578; D_{25}^{25}: 1,0511 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1227). Löslich in Alkohol, Methylalkohol und Äther, unlöslich in Wasser (Z.; C., H.). Spezifische Wärme: SCHIFF. Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1247.

Benzoesäure-[äthyl-allyl-carbin]-ester, δ-Benzoyloxy-α-hexylen $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Äthyl-allyl-carbinol bei 140—150° im Ölbade (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 885). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 259—261°. Kp_{110}: 190—192°. D^{20}: 0,990.

β-Benzoyloxy-α oder β-hexylen, Benzoat der Enolform des Methyl-butyl-ketons $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-butyl-keton und Benzoylchlorid beim Kochen unter Rückfluß (LEES, *Soc.* **83**, 151). — Öl. Siedet unter 50 mm Druck zwischen 170—175°.

Benzoyloxyhexylen von ungewisser Struktur $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Hexenyljodid (Bd. I, S. 219) und Silberbenzoat oder aus Benzoylchlorid und dem bei der Destillation von Glycerinkalk entstehenden Hexenylalkohol (Bd. I, S. 446) (DESTREM, *A. ch.* [5] **27**, 69). — Gelbe Prismen. F: 105°. Kp: 275—280°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Benzoesäurecyclohexylester, Cyclohexylbenzoat $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexen mit Benzoesäure (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 217). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Cyclohexanol in Gegenwart von Pyridin (B., *Bl.* [3] **33**, 273; *A. ch.* [8] **6**, 241). — Flüssig, erstarrt bei —10° noch nicht. Kp_{61}: 192—193°. D^0: 1,068. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Benzoat des „trans"-2-Jod-cyclohexanols-(1) $C_{13}H_{15}O_2I = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}I$. Zur Konfiguration vgl. BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 233, 276. — *B.* Durch Einw. von Jod und Benzoesäureanhydrid auf Cyclohexen in Gegenwart von gelbem Quecksilberoxyd (B., *A. ch.* [8] **6**, 228). — Tafeln (aus Alkohol-Äther). F: 54°. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

α-Benzoyloxy-α-heptylen, Benzoat der Enolform des Önanthaldehyds $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthaldehyd und Benzoylchlorid (LEES, *Soc.* **83**, 153). — Öl. Kp_{50}: 195°.

Benzoesäure-[2-methyl-cyclohexyl]-ester, Benzoat des 1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) oder dessen Natriumverbindung und Benzoylchlorid in der Hitze (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 114). — Dickliche, wenig angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{55}: 200°. D^0: 1,0325; D^{18}: 1,047. n_D^{18}: 1,521.

Benzoesäure-[3-methyl-cyclohexyl]-ester, Benzoat des 1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Durch 48-stdg. Einw. von mehr als 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. der Natriumverbindung des linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexanols-(3) in Toluol in der Kälte, neben anderen Produkten (HALLER, MARCH, *Bl.* [3] **33**, 971). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexanols-(3) (H., M.). Aus dem linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (H., M.). — Krystalle. F: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

Benzoesäure-[isobutyl-allyl-carbin]-ester, δ-Benzoyloxy-ζ-methyl-α-heptylen $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyl-allyl-carbinol und Benzoylchlorid in der Hitze (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 886). — Kp: 274—277°; Kp_{110}: 208° bis 211°. D^{20}: 0,966.

β-Benzoyloxy-γ-methyl-α oder β-heptylen, Benzoat der Enolform des Methyl-sek.-hexyl-ketons $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-sek.-hexyl-keton und Benzoylchlorid (LEES, *Soc.* **83**, 151). — Öl. Kp_{50}: 197—200°.

Benzoesäure-[3.3-dimethyl-cyclohexyl]-ester, Benzoat des 1.1-Dimethyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(3) mit Benzoylchlorid (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **87**, 1495). — Öl. Kp_{50}: 200°.

β-Benzoyloxy-α oder β-nonylen, Benzoat der Enolform des Methyl-n-heptyl-ketons $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(:CH_2)\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3):CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-heptyl-keton und Benzoylchlorid (LEES, *Soc.* **83**, 151). — Öl. Kp_{50}: 210° bis 211°.

Benzoesäure-[l-menthyl]-ester, [l-Menthyl]-benzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthol und Benzoesäure im geschlossenen Gefäß bei 170° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 479). Durch 2—3-stdg. Erhitzen von l-Menthol und Benzoesäureanhydrid auf 160—170° (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 16). Durch 7-stdg. Kochen von Benzoylchlorid mit l-Menthol (RUPE, SILBERBERG, *A.* **327**, 194). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (ARTH; vgl. auch *Groth, Ch. Kr.* **4**, 459). F: 54° (ARTH), 54,5° (B.), 55° (R., S.). Kp_{12}: 179° (korr.) (R., S.); Kp_{15}: 180° (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1778); Kp_{16}: 184°; Kp_{748}: 301° (BELIKOW, *B.* **37**, 1381). $[\alpha]_D^{20}$: −90,92° (in Benzol; p = 0,953) (ARTH); $[\alpha]_D^{20}$: −83,53° (in Alkohol; p = 9,090) (R., S.). $[\alpha]_D$: −90,72° (in 20%iger alkoh. Lösung) (B.). — Zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° in geringer Menge in Benzoesäure und ein teilweise inaktiviertes Menthen (Bd. V, S. 88) (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2474; vgl. auch ARTH).

β-Benzoyloxy-α oder β-undecylen, Benzoat der Enolform des Methyl-n-nonyl-ketons $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(:CH_2)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3):CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-nonyl-keton und Benzoylchlorid beim Erhitzen (LEES, *Soc.* **83**, 149). — Hellgelbes Öl. Kp_{50}: 233—235°. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Entfärbt Brom in Chloroform oder CS_2. Wird durch heiße verd. Kalilauge unter Bildung von Kaliumbenzoat gespalten. Mit Hydroxylamin entstehen Methyl-nonyl-ketoxim und Benzoesäure.

Benzoat des Hippokoprosterins $C_{34}H_{58}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{27}H_{53}$ bezw. $C_{34}H_{60}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{27}H_{55}$ s. Syst. No. 4729 c.

Benzoesäure-geranylester, Geranylbenzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Geraniol (Bd. I, S. 457) und Benzoylchlorid in wasserfreiem Pyridin, zuerst unter Kühlung, dann im Wasserbade (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 14). Aus Geraniol und Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure (REYCHLER, *C.* **1908** I, 1042). Aus Geraniol und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (BACON, *C.* **1908** II, 947). — Öl. Kp_{15}: 198—200° (B.); Kp_{12}: 194—195° (E., H.).

Benzoesäure-[p-menthen-(2 oder 3)-yl-(3)]-ester, [p-Menthen-(2 oder 3)-yl-(3)]-benzoat, Benzoat der Enolform des l-Menthons $C_{17}H_{22}O_2 =$

$CH_3\ HC<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ CH:C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ oder

$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\end{matrix}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 2-tägiges Erhitzen von Menthon (Bd. VII, S. 38) mit Benzoesäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 250° (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 571). — Ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{30}: 200—202°.

Benzoesäure-[dekahydronaphthyl-(1)]-ester $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Erhitzen von Dekahydro-α-naphthol (Bd. VI, S. 67) mit Benzoesäureanhydrid im Rohr auf 175° (LEROUX, *C. r.* **141**, 953; *A. ch.* [8] **21**, 487). — Blättchen (aus Alkohol). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Benzoesäure-[dekahydronaphthyl-(2)]-ester $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Kochen von Dekahydro-β-naphthol (Bd. VI, S. 67) mit Benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 491). — Nadeln oder Prismen (aus Aceton). F: 48°. Schwer löslich in Alkohol und Essigester, leichter in Aceton.

Benzoesäure-[Ld-fenchyl]-ester, [Ld-Fenchyl]-benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Ld-Fenchylalkohol (Bd. VI, S. 71) und Benzoesäureanhydrid (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **126**, 756). — Flüssig. Siedet unter 2 mm Druck zwischen 183—188°. D^0: 1,129. $[\alpha]_D$: +10° 32'.

Benzoesäure-[d-bornyl]-ester, [d-Bornyl]-benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus d-Borneol und Benzoylchlorid durch Erhitzen (HALLER, *C. r.* **109**, 31). — F: 25,5°. $[\alpha]_D$: +43,92°.

Benzoesäure-[l-bornyl]-ester, [l-Bornyl]-benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Analog dem [d-Bornyl]-benzoat (HALLER, *C. r.* **109**, 31). — F: 25,5°. $[\alpha]_D$: −44,18°.

Benzoesäure-dl-bornylester, dl-Bornyl-benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus [d-Bornyl]-benzoat und [l-Bornyl]-benzoat durch Vermischen (HALLER, *C. r.* **109**, 31). — F: 20,0°.

Benzoesäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Man verschmilzt Pinenhydrochlorid mit Benzoesäure und fügt bei 115° Zinkblech hinzu (LÜTKEHERMÖLLE, WEITZ, RÉE, D. R. P. 214042; *C.* **1909 II**, 1392). — Bei der Einw. von Oxydationsmitteln wie Chromsäure entsteht Campher (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 158717; *C.* **1905 I**, 841).

Benzoat der Enolform des d-Camphers $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{15}$. *B.* Aus d-Campher und Benzoylchlorid durch Erhitzen (LEES, *Soc.* **83**, 152). — Farbloses Öl. Kp_{50}: 215—220°. α_D: $-1^0 5'$ (l = 25 mm). — Wird durch alkoh. Kali in d-Campher und Kaliumbenzoat gespalten. Mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung erhält man [d-Campher]-oxim und Benzoesäure. Mit Brom entstehen Benzoylbromid und α-Brom-d-campher.

Benzoat der Enolform des Camphenilanaldehyds (Bd. VII, S. 137) $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH : C_9H_{14}$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 oder HCl auf das in Chloroform gelöste Monobenzoat des Camphenglykols (S. 130) (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 32). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85—86°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Camphenilanaldehyd (Bd. VII, S. 137). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Eisessiglösung entsteht Camphenilon (Bd. VII, S. 71).

Benzoat des Alkohols $C_{11}H_{18}O$ aus Pinen (Bd. VI, S. 102) $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{11}H_{17}$. *B.* Man schüttelt den Alkohol $C_{11}H_{18}O$ in Acetonlösung mit Benzoylchlorid und Kalilauge (KRIEWITZ, *B.* **32**, 59). — Gelbliches, dickflüssiges Öl. Kp_{20}: 210—215°.

Benzoesäure-isocedrylester, Isocedrylbenzoat $C_{22}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{15}H_{25}$. *B.* Aus Isocedrol (Bd. VI, S. 104) und Benzoylchlorid in Benzol bei Wasserbadtemperatur (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 487). — Sehr zähe Flüssigkeit. Kp_6: 221—223°.

Benzoesäurephenylester, Phenylbenzoat $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure und Phenol in Toluol durch Kochen mit P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* **30 II**, 357). Aus Benzoesäure und Phenol in Gegenwart von $POCl_3$ (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 62). Bei der trocknen Destillation von Kupferbenzoat (ETTLING, *A.* **53**, 87; STENHOUSE, *A.* **53**, 91; LIST, LIMPRICHT, *A.* **90**, 191). Aus Natriumbenzoat und Triphenylphosphat beim Erhitzen (KREYSLER, *B.* **18**, 1716). Beim Erhitzen von Phenol mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure auf 180—190° (REYCHLER, *C.* **1908 I**, 1042). Aus Phenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von NaOH (GARELLI, GORNI, *G.* **34 II**, 106). Aus Phenol und Benzoylchlorid beim Erwärmen (LAURENT, GERHARDT, *C. r.* **28**, 171; *A.* **75**, 75; DÖBNER, *A.* **210**, 249), in Gegenwart von etwas Zinkstaub (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 69). Aus Phenol und Benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von getrockneter Pottasche (CLAISEN, *B.* **27**, 3183). Aus äquimolekularen Mengen Benzoylchlorid und Phenylacetat durch Erwärmen in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ (DÖ., *A.* **210**, 255). Aus Benzoylchlorid und Phenylacetat mit Zinkstaub in der Kälte (BODROUX, *Bl.* [3] **23**, 54). Durch Erwärmen von Phenol in Natronlauge mit Benzotrichlorid (HEIBER, *B.* **24**, 3685). Durch Kochen von Benzamid mit Phenol (GUARESCHI, *A.* **171**, 141). Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung der Benzoylsalicylsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1059) aus Dikaliumsalicylat und Benzoylchlorid in Benzin (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3363). Beim Schmelzen von Benzoylsalicylsäure (GERHARDT, *A.* **87**, 161; LASS.-C., LÖW.).

Prismen (aus Äther-Alkohol). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *Z. Kr.* **4**, 63; *J.* **1879**, 675; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 134). Besitzt einen an Geranium erinnernden Geruch (STEN.; LIST, LIM.). F: 66° (LAU., GER.; LIST, LIM.), 68° (BAK.; LASS.-COHN, LÖW.), 68—69° (GUA.; KR.), 69° (DÖ.; BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 603; *C. r.* **118**, 1213), 70° (STEN.; SCHIA.; WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4370), 71° (BODEWIG), 70,5—71,5° (HEIBER). Kp: 298—299° (BÉHAL, CHOAY), 314° (korr.) (GUA.). Unlöslich in Wasser (LAU., GER.), ziemlich schwer löslich in kaltem Äther und Alkohol (KR.), sehr leicht in heißem Äther und Alkohol (STEN.; LIST, LIM.). 1 Tl. löst sich bei 21° in 11,47 Tln. absol. Alkohol (BAUM. *B.* **37**, 2952). Kryoskopisches Verhalten: GARELLI, GORNI, *G.* **34 II**, 107, 110. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1511,3 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 7). — Bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh.-schwefelsaurer Lösung entsteht Phenylbenzyläther neben kleinen Mengen Phenol und Benzylalkohol (METTLER, *B.* **38**, 1752). Bei der Einw. von Chlor auf geschmolzenes Phenylbenzoat entsteht Benzoesäure-[4-chlor-phenyl]-ester (STEN.). Trägt man in eine Eisessiglösung von 1—2 Mol.-Gew. Brom 1 Mol.-Gew. Phenylbenzoat ein, so wird Benzoesäure-[4-brom-phenyl]-ester gebildet (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 212). Phenylbenzoat liefert mit 2 Mol.-Gew. PBr_5 auf dem Wasserbade Benzoesäure-[2.4-dibrom-phenyl]-ester (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 747). Bei der Einw. gleicher Teile konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure wird Benzoesäure-[4-nitro-phenyl]-ester erhalten

(SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 78). Über Nitrierung von Phenylbenzoat vgl. auch LIST, LIMPRICHT, *A.* **90**, 200. Phenylbenzoat gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser H_3PO_4 Benzoesäure und einen nicht flüchtigen amorphen Körper (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1269). Phenylbenzoat wird beim Erhitzen mit Kali in Phenol und Benzoesäure gespalten (LAU., GER.). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. KOH, gelöst in Methylalkohol, auf Phenylbenzoat entstehen Methylbenzoat und Phenolkalium (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 381). Konz. Schwefelsäure verseift zu Phenol und Benzoesäure (LAU., GER.; LIST, LIM.). Erhitzt man Phenylbenzoat mit Ammoniak im Druckrohr auf 150° oder leitet man trocknes NH_3 über erhitztes Phenylbenzoat, so entsteht Benzamid neben Phenol (LIST, LIM.). Auch beim Erhitzen von Phenylbenzoat mit Ammoniumnatriumphosphat im geschlossenen Rohr auf 150° wird Benzamid gebildet (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **39**, 3352).

$C_{13}H_{10}O_2 + AlCl_3$. Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (PERRIER, *C. r.* **116**, 1140).

Benzoesäure-[2-chlor-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlorphenol und Benzoylchlorid (MOSSO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **6**, 187; *C.* **1887**, 1396). Aus 2-Chlor-phenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (AUTENRIETH, *Ar.* **233**, 41). — Flüssig. Kp: 312—315° (M.), 314—316° (A.). $D^{11,5}$: 1,1974 (DACCOMO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **14**, 11; *J.* **1891**, 1378).

Benzoesäure-[3-chlor-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 3-Chlorphenol und Benzoylchlorid (DACCOMO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **14**, 11; *J.* **1891**, 1378). Aus 3-Chlor-phenol in 10%iger Sodalösung und Benzoylchlorid (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4371). — Prismen (aus verd. Alkohol oder Aceton + Wasser). F: 71° (D.), 71—72° (W.). Leicht löslich in organischen Mitteln (D.; W.).

Benzoesäure-[4-chlor-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Chlorieren von Phenylbenzoat (STENHOUSE, *A.* **53**, 96). Aus 4-Chlor-phenol und Benzoylchlorid (MOSSO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **6**, 189; *J.* **1887**, 1301). Aus 4-Chlorphenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (AUTENRIETH, *Ar.* **233**, 41; AU., MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4102). — Blättchen (aus Alkohol). F: 86° (AU.; AU., MÜ.), 87° (DACCOMO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **14**, 12; *J.* **1891**, 1378; WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4372), 93° (MO.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (AU.).

Benzoesäure-[2.4-dichlor-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenol und Benzoylchlorid (MOSSO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **6**, 186; *J.* **1887**, 1301). — Blättchen (aus Alkohol). F: 97°.

Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester $C_{13}H_7O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-phenol und Benzoylchlorid (DACCOMO, *B.* **18**, 1164). — Nadeln. F: 70°; sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (D., *B.* **18**, 1164). — Wird von Salpeterschwefelsäure in 2- und 3-Nitro-benzoesäure-[2.4.6-trichlor-3-nitro-phenyl]-ester übergeführt (D., *Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia* [4] **1**, 190; *J.* **1885**, 1242).

Benzoesäure-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-ester $C_{13}H_6O_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_4$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol und Benzoesäureanhydrid (ZINCKE, WALBAUM, *A.* **261**, 246). Aus 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol-natrium und Benzoylchlorid in Aceton (BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4015). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113—115° (Z., W.), 114,5° (Z., SCHAUM, *B.* **27**, 549 Anm.), 115° (B., G.). Leicht löslich, außer in Wasser.

Benzoesäurepentachlorphenylester $C_{13}H_5O_2Cl_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1/2 Mol.-Gew. $AlCl_3$ in CS_2 (BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 340, 343). Durch Erwärmen von Pentachlorphenol mit Benzoylchlorid in Pyridin (BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4020). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (OFFRET, *Z. Kr.* **29**, 681; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 135). F: 164—165° (BI., G.), 159—160°; D^{18}: 1,711 (BA.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Ligroin, ziemlich in Benzol (BA.), leicht löslich außer in Wasser (BI., G.).

Benzoesäure-[3-brom-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3-Brom-phenol in Sodalösung durch Schütteln mit Benzoylchlorid (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4373). — Prismen (aus Alkohol), rhombenförmige Täfelchen (aus Aceton + Wasser). F: 86°. Sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, Ligroin, Benzol.

Benzoesäure-[4-brom-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Phenylbenzoat in eine Lösung von 1—2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 212). Beim Schütteln von 4-Brom-phenol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 216; SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1057; AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **39**, 4100). — Prismen (aus Benzol + Ligroin), Blättchen oder rhombenförmige Täfelchen (aus Alkohol). F: 101—102° (HEWITT, KENNER, SILK, *Soc.* **85**, 1228), 102° (KA.), 102—103° (P., V.; A., M., *B.* **40**, 747), 104° (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4374), 108—109° (SCH., N.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser (A., M.), schwer in kaltem Benzol (H., KE., S.; vgl. dagegen W.).

Benzoesäure-[4.6-dichlor-2-brom-phenyl]-ester $C_{13}H_7O_2Cl_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2Br$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-brom-phenol und Benzoylchlorid (GARZINO, *G.* **17**, 500). — Krystalle (aus Alkohol). F: 67,5°.

Benzoesäure-[2.4-dibrom-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoesäurephenylester und 2 Mol.-Gew. PBr_5 auf dem Wasserbade (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 747). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—98°.

Benzoesäure-[2.6-dibrom-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-phenol in Pyridin und Benzoylchlorid (BORSCHE, OCKINGA, *A.* **340**, 103). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 68°.

Benzoesäure-[6-chlor-2.4-dibrom-phenyl]-ester $C_{13}H_7O_2ClBr_2$ $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2ClBr_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 65—65,5° (GARZINO, *B.* **25** Ref., 121).

Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester $C_{13}H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Benzoylchlorid beim Kochen (DACCOMO, *B.* **18**, 1168; *Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia* [4] **2**, 274; *J.* **1885**, 1243). — Prismen. F: 81,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Wird von Salpeterschwefelsäure in 2- und 3-Nitro-benzoesäure-[2.4.6-tribrom-3-nitro-phenyl]-ester übergeführt.

Benzoesäure-[3-jod-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 3-Jod-phenol, Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 66). — Krystalle (aus Ligroin). F: 70°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer löslich in siedendem Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 215—260° das Dibenzoat des 3.3'-Dioxy-diphenyls.

Benzoesäure-[4-jod-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Jod-phenol-kalium und Benzoylchlorid in Alkohol (WILLGERODT, WIEGAND, *B.* **42**, 3768). — Blättchen (aus Alkohol oder aus Aceton + Wasser), Nadeln (aus Ligroin). F: 118,5—119,5° (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4374), 125° (WILL., WIE.). Leicht löslich in Äther, Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, sehr wenig in Ligroin (WO.).

4-Benzoyloxy-phenyljodidchlorid $C_{13}H_9O_2Cl_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des Benzoesäure-[4-jod-phenyl]-esters (WILLGERODT, WIEGAND, *B.* **42**, 3768). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 132°.

Benzoesäure-[4-jodo-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_4I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Benzoyloxy-phenyljodidchlorid mit Natriumhypochloritlösung und wenig Eisessig (WILLG., WIEG., *B.* **42**, 3769). — Täfelchen (aus Eisessig). Explodiert bei 221°.

Benzoesäure-[2.4-dijod-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_2I_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I_2$. *B.* Aus 2.4-Dijod-phenol und überschüssigem Benzoylchlorid bei 125° (BRENANS, *C. r.* **133**, 161; *Bl.* [3] **25**, 821). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 96—97°. Löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Benzoesäure-[2.6-dijod-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_2I_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I_2$. Zur Konstitution vgl. BRENANS, *C. r.* **134**, 357; *Bl.* [3] **27**, 398. — *B.* Aus 2.6-Dijod-phenol und Benzoylchlorid beim Erwärmen (SCHALL, *B.* **16**, 1903). — Krystalle (aus Eisessig). F: 95—96°.

Benzoesäure-[3.4-dijod-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_2I_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I_2$. *B.* Aus 3.4-Dijod-phenol und Benzoylchlorid bei 125—150° (BRENANS, *C. r.* **136**, 1079; *Bl.* [3] **29**, 606). — Nadeln (aus Eisessig). F: 123°. Löslich in heißem Benzol, Eisessig und Alkohol.

Benzoesäure-[2.4.6-trijod-phenyl]-ester $C_{13}H_7O_2I_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol und Benzoylchlorid bei 170° (BRENANS, *C. r.* **133**, 162; *Bl.* [3] **25**, 822). — Prismen. F: 137°.

Benzoesäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-phenol und Benzoylchlorid beim Erhitzen (HÜBNER, *A.* **210**, 386). Aus 2-Nitro-phenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 74). — *Darst.* Man schmilzt gleiche Teile 2-Nitro-phenol und Benzoesäure zusammen und läßt allmählich etwas mehr als die theoretische Menge $POCl_3$ zutropfen. Man setzt erst dann neue Mengen $POCl_3$ hinzu, wenn die Entwicklung von HCl aufgehört hat, und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht über 120° steigt. Das Produkt wäscht man erst mit Wasser, dann mit sehr verd. Sodalösung und krystallisiert es hierauf aus verd. Alkohol um (BÖTTCHER, *B.* **16**, 630). — Prismen (aus Ligroin). F: 55° (SCH.), 58° (H.), 59° (NEUMANN, *B.* **18**, 3320). Leicht löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform und Aceton sowie in heißem Alkohol und Anilin (NEU.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht auch bei möglichst niederer Temperatur neben 2-Phenyl-benzoxazol (Syst. No. 4199) reichlich N-Benzoyl-2-amino-phenol (EINHORN, *A.* **311**, 39). Bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig wurden in der Kälte 2-Amino-phenol und Benzoesäure neben einer Verbindung $C_{13}H_{11}O_3N$ vom Schmelzpunkt 114°, in der Wärme N-Benzoyl-2-amino-phenol neben 2-Amino-phenol und Benzoesäure erhalten (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *J. pr.* [2] **80**, 147).

Benzoesäure-[3-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenol und Benzoylchlorid beim Erwärmen (NEUMANN, *B.* **19**, 2979). — Krystalle. F: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in heißem Petroläther.

Benzoesäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenol und Benzoylchlorid beim Erwärmen (HÜBNER, *A.* **210**, 379; NEUMANN, *B.* **19**, 2019; FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 866). Aus 4-Nitro-phenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 73). Beim Eintragen von Phenylbenzoat in ein Gemisch gleicher Teile konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (SCH., *G.* **11**, 78). — Nädelchen. F: 142° (SCH.; H.), 142,5° (N.). Löslich in kaltem Chloroform, warmem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton (N.); sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (SCH.).

Benzoesäure-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-phenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1323). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°.

Benzoesäure-[6-chlor-3-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128° (M., WO., WR., *Soc.* **69**, 1326).

Benzoesäure-[2-chlor-4-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (M., WO., WR., *Soc.* **69**, 1328).

Benzoesäure-[5-brom-3-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_4NBr = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus 5-Brom-3-nitro-phenol durch Benzoylieren in alkal. Lösung (HELLER, KAMMANN, *B.* **42**, 2196). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 93—95°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol; löslich in heißem Alkohol und heißem Ligroin.

Benzoesäure-[6-brom-3-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_4NBr = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-phenol durch Benzoylieren in alkal. Lösung (H., K., *B.* **42**, 2195). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in Benzol und heißem Ligroin.

Benzoesäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Kaliumbenzoat auf 180° (KYM, *B.* **32**, 3539). Entsteht in quantitativer Ausbeute beim 2-stdg. Erhitzen gleicher Teile 2.4-Dinitro-phenol und Benzoylchlorid auf 180—200° (KYM, *B.* **32**, 1427). — Blaßgelbe Tafeln oder Prismen (aus Benzol) oder gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 132—133° (KYM). Ziemlich löslich in heißem Äther; sehr wenig in Alkohol (LAURENT, GERHARDT, *A.* **75**, 77).

Benzoesäure-[3.5-dinitro-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-phenol durch Benzoylieren in alkal. Lösung (HELLER, KAMMANN, *B.* **42**, 2192). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, schwer in Äther, Ligroin.

Benzoesäure-[2.4.6-trinitro-phenyl]-ester, Pikrylbenzoat $C_{13}H_7O_8N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrinsäure und Benzoylchlorid durch Erwärmen (LAURENT, GERHARDT, *A.* **75**, 78; KYM, *B.* **32**, 1428). — Goldgelbe Blättchen (aus kochendem Alkohol), gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 163—164° (KYM). Sehr wenig löslich in Äther (L., G.). — Wird bei der Reduktion leicht gespalten unter Bildung von 2.4.6-Triamino-phenol und Benzoesäure (KYM).

Benzoesäure-[2-azido-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot N_3$. *B.* Aus 2-Azido-phenol durch Benzoylierung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1354). — Tafeln (aus Petroläther). F: 45°. Leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser.

Benzoesäure-[3-azido-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot N_3$. Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 50°; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Petroläther; färbt sich am Licht dunkelgelb; wird von konz. Schwefelsäure lebhaft zersetzt (FO., FI., *Soc.* **91**, 1358).

Benzoesäure-[4-azido-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot N_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und einer alkal. Lösung des farblosen oder blauen Kaliumsalzes des 4-Azido-phenols (Bd. VI, S. 294) (FO., FI., *Soc.* **91**, 861). Aus 4-Benzoyloxy-benzoldiazoniumperbromid und NH_3 (FO., FI., *Soc.* **91**, 867). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81°. Leicht löslich in Essigester, Aceton, Benzol, Pyridin, Methylalkohol, Alkohol. — Lichtempfindlich. Wird von alkoh. Zinnchlorürlösung zu Benzoesäure-[4-amino-phenyl]-ester und NH_3 reduziert.

Benzoesäure-[2-nitro-4-azido-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-azido-phenol durch Benzoylierung in Gegenwart von Pyridin (FO., FI., *Soc.* **91**, 865). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in heißem Petroläther und Chloroform. Lichtempfindlich.

Benzoesäure-o-tolylester, o-Tolylbenzoat, o-Kresylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 212; BARTOLOTTI, *G.* **30** II, 229). — Flüssig (ENGELHARDT,

LATSCHINOW, Ж. 1, 219; Z. 1869, 621; KEKULÉ, B. 7, 1007). Kp: 307° (BÉHAL, CHOAY, Bl. [3] 11, 603; C. r. 118, 1213), 303—305° (P., Co.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther (E., L.).

Benzoesäure-[4-chlor-2-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-o-kresol (OH = 1), Benzoylchlorid und Natronlauge (PERATONER, CONDORELLI, G. 28 I, 211). — Blättchen (aus Petroläther). F: 71—72°.

Benzoesäure-[3-brom-2-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-o-kresol (OH = 1) durch Benzoylieren (NOELTING, B. 37, 1022, 1023). — F: 78°.

Benzoesäure-[x-brom-2-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von Benzoesäure-o-tolylester (KAUSCHKE, J. pr. [2] 51, 213). — Blättchen. F: 59°.

Benzoesäure-[4.6-dibrom-2-brommethyl-phenyl]-ester $C_{14}H_9O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Kochen von 5 g 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit 10 ccm Benzoylchlorid unter Rückfluß (AUWERS, BERGS, WINTERNITZ, A. 332, 199). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Schwer löslich in Alkohol, sonst mäßig löslich in organischen Mitteln. — Reagiert mit Anilin in Äther unter Bildung von N-Phenyl-N-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-benzamid (AU., B., W.). Über die Reaktion mit sekundären Aminen vgl. AUWERS, A. 332, 217.

Benzoesäure-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-o-kresol-natrium (OH = 1) und Benzoylchlorid (MICHEL, GRANDMOUGIN, B. 26, 2352). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzoesäure-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-o-kresol (OH = 1) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BORSCHE, BERKHOUT, A. 330, 95). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°.

Benzoesäure-m-tolylester, m-Tolylbenzoat, m-Kresylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von m-Kresol mit Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Z. 1869, 622). Aus m-Kresol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BARTOLOTTI, G. 30 II, 224). — Krystalle. F: 54° (BÉHAL, CHOAY, Bl. [3] 11, 603; C. r. 118, 1213), 56° (BA.). Kp: 313—314° (BÉ., CH.).

Benzoesäure-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorierung von Benzoesäure-m-tolylester in Benzol in Gegenwart von Chlorüberträgern, z. B. metallischem Eisen (KALLE & Co., D. R. P. 93694; Frdl. 4, 95). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86—87°. — Wird durch alkoh. Kali auf dem Wasserbade zu Kaliumbenzoat und 4-Chlor-m-kresol (OH = 1) verseift.

Benzoesäure-[x-brom-3-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von Benzoesäure-m-tolylester (KAUSCHKE, J. pr. [2] 51, 213). — Nadeln. F: 82°.

Benzoesäure-[2.4.5.6-tetrabrom-3-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_8O_2Br_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Br_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS, BURROWS, B. 32, 3042). — Blättchen (aus Eisessig). F: 153—154°.

Benzoesäure-[6-nitro-3-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-m-kresol (OH = 1) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BORSCHE, BERKHOUT, A. 330, 99). — Gelbliche Nadeln. F: 76°.

Benzoesäure-[4-nitro-3-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-m-kresol (OH = 1) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BORSCHE, BERKHOUT, A. 330, 99). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75°.

Benzoesäure-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_9O_8N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von 6 g 2.4.6-Trinitro-m-kresol (OH = 1) mit 5 g Benzoylchlorid auf 160° unter einem Druck von 360 mm Hg (MALDOTTI, G. 30 II, 367). — Gelbliche Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 140°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sehr leicht in Benzol.

Benzoesäure-p-tolylester, p-Tolylbenzoat, p-Kresylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresol und Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. 1, 218; Z. 1869, 618). Beim Kochen von Benzamid mit rohem Kresol (GUARESCHI, A. 171, 142). — Tafeln (aus Äther-Alkohol). F: 70° (E., L.; G.), 71,5° (BÉHAL, CHOAY, Bl. [3] 11, 603; C. r. 118, 1213). Kp: 315,5—316° (B., CH.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1660,990 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, J. pr. [2] 36, 8).

Benzoesäure-[2.6-dichlor-4-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-p-kresol (OH = 1) durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BERTOZZI, G. 29 II, 39). Aus 2.6-Dichlor-p-kresol (OH = 1) und Benzoesäureanhydrid

(ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 278). — Prismen (aus Petroläther); Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 89° (B.), 91° (Z., SCH., E.).

Benzoesäure-[2.3.6-trichlor-4-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_9O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6HCl_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trichlor-p-kresol (OH = 1) und Benzoesäureanhydrid bei 160° (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 281). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 89°.

Benzoesäure-[x-brom-4-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von Benzoesäure-p-tolylester (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 213). — Erstarrt unter 0° zu Nadeln.

Benzoesäure-[2.6-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-p-kresol (OH = 1) durch Benzoylieren (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2532). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91—91,5°.

Benzoesäure-[2.6-dijod-4-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{10}O_2I_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2I_2\cdot CH_3$. Säulen (aus Ligroin). F: 129,5—130° (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2534).

Benzoesäure-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-p-kresol (OH = 1) durch Benzoylierung nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (AUWERS, *A.* **360**, 13 Anm. 6). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 102°; sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (AU.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in kalter essigsaurer Lösung das N-Benzoylderivat des 2-Amino-p-kresols (AU.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkstaub und Eisessig können das O-Benzoyl-N-acetylderivat oder das O.N-Diacetyl-N-benzoylderivat des 2-Amino-p-kresols entstehen (AUWERS, EISENLOHR, *A.* **369**, 229).

Benzoesäurebenzylester, Benzylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *V.* Im Perubalsam (KRAUT, *A.* **152**, 131). Im Tuberosenöl und Tuberosenblütenöl (HESSE, *B.* **36**, 1467). — *B.* Durch Erhitzen von Natriumbenzoat, Benzoesäure und Benzylchlorid auf 200° (BACON, *C.* **1908** II, 947). Beim Destillieren äquimolekularer Mengen Benzylalkohol und Benzoylchlorid (CANNIZZARO, *A.* **90**, 254; *Gm.* **3**, 40). Durch mehrtägiges Erwärmen von 200 g Benzaldehyd mit der Lösung von 1,5 g Natrium in der zur Lösung eben ausreichenden Menge Benzylalkohol auf dem Wasserbade; man gibt zu dem Gemisch 10 ccm Eisessig, darauf Wasser und destilliert das ausgefällte Öl (CLAISEN, *B.* **20**, 649). Neben benzoesaurem Natrium und Benzylalkohol bei der Einw. von NaOH auf Benzaldehyd in Benzol unter Ausschluß von Wasser (KOHN, TRANTOM, *Soc.* **75**, 1159). Bei mehrtägigem Erhitzen von trocknem Benzaldehyd mit Natriumamalgam im CO_2-Strom im Wasserbad erhielt ALEXEJEW (*A.* **129**, 348) neben Natriumbenzoat eine ölige Verbindung, welche wohl als Benzoesäurebenzylester anzusehen ist. Aus Benzaldehyd und Magnesiumamalgam neben Magnesiumbenzoat und etwas Isohydrobenzoin (KLING, ROY, *C. r.* **144**, 1113; *Bl.* [4] **1**, 699). Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Benzaldehyd (TISCHTSCHENKO, Ж. **38**, 394; *C.* **1906** II, 1310). Durch Erwärmen von N-Nitroso-N-benzoyl-benzylamin mit Alkohol, neben anderen Produkten (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2645). Aus Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid und Kaliumbenzoat bei 150—245° (E. v. MEYER, *C.* **1909** II, 1801). — Benzylbenzoat bleibt beim Abkühlen lange flüssig (CA.), erstarrt aber beim längeren Verweilen in einer Kältemischung (CA.; CL.) und bildet dann Nadeln oder Blätter. F: 21° (CL.). Kp: 316,8° (Ko., T.), 323° (v. P.), 323—324° (korr.) (CL.). D^{19} (flüssig): 1,1224 (CL.). — Läßt sich in 30%iger alkoh. Schwefelsäure elektrolytisch zu Dibenzyläther reduzieren (METTLER, *B.* **38**, 1752). Gibt mit Natriummethylat denselben Niederschlag $C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3)(ONa)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (?), der auch aus Benzaldehyd und Natriummethylat sowie aus Methylbenzoat und Natriumbenzylat entsteht (CL.).

Benzoesäure-[2-nitro-benzyl]-ester $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 8—10-stdg. Kochen von 1 Tl. 2-Nitro-benzylchlorid mit einer konz. wäßr. Lösung von 1½ bis 2 Tln. Natriumbenzoat (PAAL, BODEWIG, *B.* **25**, 2962). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol.

Benzoesäure-[2-äthyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthyl-phenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 210; *C. r.* **118**, 424). — Krystalle (aus Alkohol). F: 38—39°. Kp: 314—315°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin.

Benzoesäure-[3-äthyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Äthyl-phenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 212; *C. r.* **118**, 425). — Prismen (aus Alkohol). F: 52°. Kp: 322—323°.

Benzoesäure-[4-äthyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthyl-phenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 209; *C. r.* **118**, 424). — Tafeln (aus Alkohol). F: 59—60°. Kp: 328°.

Benzoesäure-α-phenäthylester, α-Phenäthylbenzoat $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-carbinol nach SCHOTTEN-BAUMANN (KLAGES, ALLENDORFF,

B. **31**, 1003). — Flüssig. Kp_{21}: 189°. D^{18}: 1,1108. Beginnt bei der Destillation bereits unter einem Druck von 25 mm in Styrol und Benzoesäure zu zerfallen.

Benzoesäure - [trichlormethyl - phenyl - carbin] - ester $C_{15}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Trichlormethyl-phenyl-carbinol mit Benzoylchlorid (DINESMANN, *C. r.* **141**, 202). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°.

Benzoesäure-[2.3-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus vic.-o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) und Benzoylchlorid beim Erwärmen (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 8). Aus vic.-o-Xylenol nach SCHOTTEN-BAUMANN (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 603; *C. r.* **118**, 1213). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57° (ST., R., H.), 58° (B., CH.). Kp: 326—327° (B., CH.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1815,232 Cal. (ST., R., H.).

Benzoesäure-[3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) nach SCHOTTEN-BAUMANN (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 603; *C. r.* **118**, 1213). — F: 58,5°. Kp: 333°.

Benzoesäure-[2.6-dibrom-3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-asymm.-o-xylenol (Bd. VI, S. 482) nach SCHOTTEN-BAUMANN (AUWERS, *A.* **344**, 173). — Nadeln (aus Eisessig). F: 125—126°. Mäßig löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig und Benzol.

Benzoesäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) nach SCHOTTEN-BAUMANN (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 603; *C. r.* **118**, 1213). — F: 38,5°. Kp: 321°.

Benzoesäure - [6 - chlor - 2.4 - dimethyl - phenyl] - ester $C_{15}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-asymm.-m-xylenol (Bd. VI, S. 488) und Benzoylchlorid in Pyridin (BAMBERGER, REBER, *B.* **40**, 2268). — F: 94—95,5°.

Benzoesäure-[3.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus symm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 492) nach SCHOTTEN-BAUMANN (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 603; *C. r.* **118**, 1213). — F: 24°. Kp: 326°.

Benzoesäure-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylenol (Bd. VI, S. 494) nach SCHOTTEN-BAUMANN (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] **11**, 603; *C. r.* **118**, 1213). — F: 61°. Kp: 318—319°.

Benzoesäure-[3.6-dibrom-2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-p-xylenol (Bd. VI, S. 496) durch Benzoylierung (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2345). — Nadeln (aus Ligroin). F: 133,5°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Benzoesäure-[3.4.6-tribrom-2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Br_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-p-xylenol (Bd. VI, S. 496) und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2348; A., *B.* **32**, 21). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127°.

Benzoesäure - [4 - isopropyl - phenyl] - ester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 70—71° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 318; *C. r.* **141**, 596).

Benzoesäure - [trichlormethyl - p - tolyl - carbin] - ester $C_{16}H_{13}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 100—101° (DINESMANN, *C. r.* **141**, 202).

Benzoesäure-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-ester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) durch Erwärmen mit Benzoylchlorid (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 8). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63°. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1968,760 Cal.

Benzoesäure-[3.6-dibrom-2.4.5-trimethyl-phenyl]-ester $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol (Bd. VI, S. 511) nach SCHOTTEN-BAUMANN (AUWERS, AVERY, MARWEDEL, *B.* **28**, 2923). — Blättchen (aus heißem Ligroin). F: 120° bis 120,5°.

Benzoesäure-[2.4-dimethyl-benzyl]-ester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzylalkohol und Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (HINRICHSEN, *B.* **22**, 123). — Öl. Kp: 332—333°.

Benzoesäure-[3.5-dibrom-2.6-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-ester $C_{16}H_{13}O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 3.5.4¹-Tribrom-mesitol (Bd. VI, S. 520) durch Benzoylchlorid (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3329). — Nadeln (aus Eisessig oder Ligroin). F: 160—161°. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Eisessig und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol.

Benzoesäure-[4-tert.-butyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus 4-tert.-Butyl-phenol beim Erwärmen mit Benzoylchlorid (STUDER, *A.* **211**, 246). Aus Tris-[4-tert.-butyl-phenyl]-phosphat und Natriumbenzoat beim Erhitzen (KREYSLER, *B.*

18, 1717). — Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 83°; Kp: ca. 335° (St.). F: 79—80°; Kp: 343—344,5° (korr.) (K.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther (K.).

Benzoesäure-[2-brom-4-tert.-butyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{17}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus 3-Brom-4-oxy-1-tert.-butyl-benzol nach Schotten-Baumann (Dains, Rothrock, *Am.* 17, 113). — Nadeln (aus Ligroin). F: 78,5°.

Benzoesäure-[methyl-m-xylyl-carbin]-ester $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-m-xylyl-carbinol (Bd. VI, S. 525) und Benzoylchlorid in Pyridin (Carré, *C. r.* **148**, 1109; *Bl.* [4] 5, 487). — Kp_{12}: 188—190°.

Benzoesäure-[2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol mit Benzoylchlorid am Rückflußkühler (Kelbe, *A.* **210**, 42). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin (Knop, *A.* **210**, 42). F: 73°; schwer löslich in kaltem Ligroin, ziemlich leicht in siedendem (Kelbe).

Benzoesäure-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-ester, Carvacrylbenzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carvacrol und Benzoylchlorid im Druckrohr bei Wasserbadtemperatur (Lustig, *B.* **19**, 13). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 260°.

Benzoesäure-[4.6-dibrom-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4.6-Dibrom-carvacrol (Bd. VI, S. 531) mit Benzoylchlorid am Rückflußkühler (Mazzara, Plancher, *G.* **21** I, 472). — Krystalle. F: 97—98,5°.

Benzoesäure-[4.6-dinitro-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4.6-Dinitro-carvacrol (Bd. VI, S. 531) mit Benzoylchlorid (Mazzara, *G.* **20**, 186). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 98—100°. Löslich in Petroläther und Benzol. Färbt sich am Licht dunkel.

Benzoesäure-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-ester, Thymylbenzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymol und Benzoylchlorid durch Erwärmen (Engelhardt, Latschinow, Ж. 1, 15; *Z.* **1869**, 44; Stohmann, Rodatz, Herzberg, *J. pr.* [2] **36**, 9). — Schuppenförmige Krystalle. F: 32° (St., R., H.), 33° (Peratoner, Condorelli, *G.* **28** I, 215). Leicht löslich in Alkohol und Äther (E., L.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2128,52 Cal. (St., R., H.).

Benzoesäure-[4-chlor-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{17}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-thymol (Bd. VI. S. 539) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge auf dem Wasserbade (Bocchi, *G.* **26** II, 405). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71—73°.

Benzoesäure-[4-brom-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{17}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Thymylbenzoat in CS_2 (Mazzara, *G.* **18**, 517). Aus 4-Brom-thymol (Bd. VI, S. 540) und Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 160° (Plancher, *G.* **23** II, 77). — Nadeln (aus Petroläther). F: 66—68° (M.), 67—67,5° (P.).

Benzoesäure-[4.6-dibrom-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-thymol (Bd. VI, S. 541) mit Benzoylchlorid auf 170—180° (Pellacani, *G.* **22** II, 585). Aus 2.4-Dibrom-thymol und Benzoylchlorid in Gegenwart von K_2CO_3 (Dannenberg, *M.* **24**, 72). — Prismen (aus Alkohol). F: 88—90° (P.), 80—81° (D.). Löslich in Alkohol und Petroläther (P.).

Benzoesäure-[4-jod-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{17}O_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4-Jod-thymols (Bd. VI, S. 541) und Benzoylchlorid in alkoh. Lösung beim Kochen (Willgerodt, Kornblum, *J. pr.* [2] **39**, 294). — Tafeln (aus Eisessig). Monoklin prismatisch (Stuhlmann, *J. pr.* [2] **39**, 294; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 139). F: 95° (W., K.).

Benzoesäure-[4.6-dinitro-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-thymol (Bd. VI, S. 543) und Benzoylchlorid bei 160—180° am Rückflußkühler (Mazzara, *G.* **20**, 141). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol). F: 127—128°.

Benzoesäure-[trichlormethyl-(2.5-dimethyl-phenyl)-carbin]-ester $C_{17}H_{15}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. F: 112,5—113,5° (Dinesmann, *C. r.* **141**, 202).

Benzoesäure-[4-(diäthylmethyl)-phenyl]-ester $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-1-[1¹-ätho-propyl]-benzol (Bd. VI, S. 548) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid (Dianin, Ж. **23**, 539; *B.* **25** Ref., 336). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 54—55°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzoesäure-[4-tert.-amyl-phenyl]-ester $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-tert.-Amyl-phenol (Bd. VI, S. 548) und Benzoylchlorid (Kreysler, *B.* **18**,

1717). Bei der Destillation von Phosphorsäure-tris-[4-tert.-amyl-phenyl]-ester mit Natriumbenzoat (K.). — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (HARTMANN, *B.* **28**, 408; SCHWANTKE, *A.* **327**, 219; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 140). F: 60° (ANSCHÜTZ, BECKERHOFF, *B.* **28**, 408; *A.* **327**, 219). Kp: 348—349,5° (korr.) (K.); Kp_{11}: 205° (A., B., *B.* **28**, 408). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (K.).

Benzoesäure - [4 - (dipropylmethyl) - phenyl] - ester $C_{20}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-1-[dipropylcarbin]-benzol (Bd. VI, S. 553) mit Benzoylchlorid (DIANIN, Ж. **23**, 542). — Nadeln (aus Alkohol). F: 29,5—30°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Benzoesäure-santalylester, Santalylbenzoat $C_{22}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{23}$. *B.* Aus Sandelholzöl und Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid in Pyridin (KNOLL & Co., D. R. P. 173240; *C.* **1906** II, 1093). — Kp_{15}: 236—238°. D^{15}: 1,047.

Benzoate von Sterinen s. Syst. No. 4729 b und c.

Benzoesäure-[3-vinyl-phenyl]-ester, 3-Benzoyloxy-styrol $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 3-Oxy-styrol (Bd. VI, S. 561) durch Benzoylierung (KOMPPA, *B.* **26** Ref., 677). — F: 62,5—63,5°.

Benzoesäure-[α-phenyl-vinyl]-ester, α-Benzoyloxy-styrol, Benzoat der Enolform des Acetophenons $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) mit Benzoylchlorid (LEES, *Soc.* **83**, 152; CLAISEN, HAASE, *B.* **36**, 3675). Wurde in nicht ganz reinem Zustande beim Erwärmen von Acetophenon, Benzoylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbade erhalten (C., H.). — Flächenreiche Tafeln. F: 41° (C., H.). Kp_{50}: 229—230° (L.); Kp_{11}: 192—194° (C., H.). — Wird durch wäßr.-alkoh. Kalilauge in benzoesaures Kalium und Acetophenon, durch Natriumäthylat und Alkohol in Benzoesäureäthylester und Acetophenon gespalten (C., H.). Wird in Benzollösung durch Natrium in Dibenzoylmethan umgelagert (C., H.).

β-Benzoyloxy-α-[2.4-dinitro-phenyl]-α-propylen, Benzoat der Enolform des Methyl-[2.4-dinitro-benzyl]-ketons $C_{16}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3):CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Methyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton (Bd. VII, S. 304) in Pyridin mit Benzoylchlorid (BORSCHE, *B.* **42**, 608). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt um 90°. Färbt alkoh. Kali erst nach längerem Stehen rötlich.

β-[6-Benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-propylen $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Schütteln von 4-Methyl-2-isopropenyl-phenol (Bd. VI, S. 577) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FRIES, FICKEWIRTH, *B.* **41**, 372). — Tafeln (aus verd. Methylalkohol). F: 49°.

Benzoat des inaktiven ac. Tetrahydro-β-naphthols $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Aus inaktivem ac. Tetrahydro-β-naphthol (Bd. VI, S. 579) und Benzoesäure im geschlossenen Rohr bei 170° (BAMBERGER, LODTER, *B.* **23**, 209). — Täfelchen (aus Alkohol). Kp_{40}: 254° bis 255°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in kaltem Chloroform, in Benzol und in siedendem Ligroin.

Benzoat des inaktiven 3-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthols-(2) $C_{17}H_{15}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{10}Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 580) mit 1½ Mol.-Gew. Benzoylchlorid (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°. — Zerfällt mit alkoh. Kali in HCl, Benzoesäure und Tetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH\end{matrix}\right\rangle O$ (Syst. No. 2367).

γ-[2-Benzoyloxy-phenyl]-β-amylen $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$. *B.* Aus γ-[2-Oxy-phenyl]-β-amylen (Bd. VI, S. 581) in Pyridin mit Benzoylchlorid (MOUNIÉ, *Bl.* [3] **29**, 354). — Kp_{30}: 212—213,5°. D_0^0: 1,092; D_{15}^{15}: 1,081.

Benzoate von Sterinen s. bei den Sterinen Syst. No. 4729 b und c.

α-Benzoyloxy-α-phenyl-β-pentin $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C:C\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-α-phenyl-β-pentin (Bd. VI, S. 590), Benzoylchlorid und Kaliumcarbonatlösung (DUPONT, *C. r.* **148**, 1524). — Krystalle. F: 59°.

Benzoat des α-Amyrins $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{49}$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. α-Amyrin (Bd. VI, S. 593) mit 1 Tl. Benzoylchlorid auf 130° (VESTERBERG, *B.* **20**, 1244; **23**, 3189). Aus α-Amyrin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (JUNGFLEISCH, LEROUX, *C. r.* **147**, 863). — Dimorph; krystallisiert aus Aceton bald in großen rhombischen Prismen, F: 192° (MAQUENNEscher Block), $[\alpha]_D$: +93,1° (in Benzol, c = 3,4), bald in langen Nadeln, die bei schnellem Erhitzen auf dem MAQUENNEschen Block bei 170° schmelzen, um beim weiteren Erhitzen wieder zu erstarren und bei 192° von neuem zu schmelzen, beim

langsamen Erhitzen aber erst bei 192° schmelzen (J., L.). α-Amyrinbenzoat ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem, ziemlich in Äther, am leichtesten in Ligroin und Benzol (V.).

Benzoat des β-Amyrins $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. β-Amyrin (Bd. VI, S. 594) mit 1 Tl. Benzoylchlorid auf 130° (VESTERBERG, *B.* **20**, 1245; **23**, 3189). Aus β-Amyrin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (COHEN, *R.* **28**, 393). — Blättchen (aus Ligroin). F: 230° (V., *B.* **20**, 1245). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin (V., *B.* **23**, 3189).

Benzoesäure-α-naphthylester, α-Naphthylbenzoat $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthol mit Benzoylchlorid (MAIKOPAR, Ж. **1**, 124; *Z.* **1869**, 216). Aus α-Naphthol in Natronlauge durch Benzoylchlorid (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 748). — Tafeln oder Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 56° (MA.). Leicht löslich in Äther (MA.). — Gibt mit PCl_5 bezw. PBr_5 das Benzoat des 4-Chlor-naphthols-(1) bezw. des 4-Brom-naphthols-(1) (A., MÜ.).

Benzoesäure-[4-chlor-naphthyl-(1)]-ester $C_{17}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus Benzoesäure-α-naphthylester und PCl_5 auf dem Wasserbade (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 748). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°. — Gibt beim Verseifen 4-Chlor-naphthol-(1).

Benzoesäure-[4-brom-naphthyl-(1)]-ester $C_{17}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Aus Benzoesäure-α-naphthylester und PBr_5 auf dem Wasserbade (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 748). — Blättchen (aus Alkohol). F: 105—106°. — Gibt beim Verseifen 4-Brom-naphthol-(1).

Benzoesäure-[5-nitro-naphthyl-(1)]-ester $C_{17}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. *B.* Aus 5-Nitro-naphthol-(1), Benzoylchlorid und Natronlauge (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3271). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 109°.

Benzoesäure-β-naphthylester, β-Naphthylbenzoat $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthol mit Benzoylchlorid (MAIKOPAR, Ж. **1**, 125; *Z.* **1869**, 216). Aus β-Naphthol, Benzoylchlorid und Natronlauge (KOENIGS, CARL, *B.* **24**, 3900; AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 749). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 106° (K., C.), 107° (MA.). Schwer löslich in Äther, leicht in kochendem Alkohol (MA.). — Ebullioskopisches Verhalten: ODDO, *G.* **32** II, 129. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58). — Gibt mit PCl_5 bezw. PBr_5 das Benzoat des 1-Chlor-naphthols-(2) bezw. des 1-Brom-naphthols-(2) (A., MÜ.).

Benzoesäure-[1-chlor-naphthyl-(2)]-ester $C_{17}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus 1-Chlor-naphthol-(2) in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (AUTENRIETH, *Ar.* **233**, 36). Aus Benzoesäure-β-naphthylester und PCl_5 bei 130° (A., MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 750). — Blättchen (aus Alkohol). F: 101° (A.). — Gibt beim Verseifen mit Alkalien 1-Chlor-naphthol-(2) (A., M.).

Benzoesäure-[1-brom-naphthyl-(2)]-ester $C_{17}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Aus Benzoesäure-β-naphthylester und PBr_5 (A., M., *B.* **40**, 750). — Nadeln (aus Alkohol). — Gibt beim Verseifen 1-Brom-naphthol-(2).

Benzoat des 1-Nitroso-naphthols-(2) $C_{17}H_{11}O_3N$ ist als Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1), s. Syst. No. 929, eingeordnet.

Benzoesäure-[1-nitro-naphthyl-(2)]-ester $C_{17}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Nitro-naphthols-(2) durch eine äther. Benzoylchloridlösung (BÖTTCHER, *B.* **16**, 1935). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Benzol, leicht löslich in kochendem Alkohol. — Wird von $SnCl_2$ + HCl nicht verändert. Liefert beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub 1-Benzamino-naphthol-(2).

Benzoesäure-[1-methyl-naphthyl-(2)]-ester $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthol-(2), Benzoylchlorid und Natronlauge (BETTI, MUNDICI, *G.* **36** II, 658; BARGELLINI, SILVESTRI, *R. A. L.* [5] **16** II, 258; *G.* **37** II, 412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (Höchster Farbw., D. R. P. 161450; *C.* **1905** II, 183), 116—117° (BA., S.), 115—116° (BE., M.).

Benzoesäure-[1.4-dimethyl-naphthyl-(2)]-ester $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_5(CH_3)_2$. Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 124—125°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (WEDEKIND, *B.* **31**, 1679).

Benzoate von Sterinen s. Syst. No. 4729 b.

Benzoat des Lupeols $C_{38}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{31}H_{49}$. *B.* Beim Erhitzen von Lupeol (Bd. VI, S. 671) mit Benzoesäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 190° (LIKIERNIK, *H.* **15**, 419). Aus Lupeol und Benzoylchlorid bei 100° in Gegenwart von Pyridin (JUNGFLEISCH, LEROUX, *C. r.* **144**, 1436). — Prismen (aus Äther). Rhombisch (HAUSHOFER, *H.* **15**, 423).

F: 262° (SACK, TOLLENS, *B.* **37**, 4107), 265—266° (E. SCHULZE, *H.* **41**, 475), 273—274° (korr.) (COHEN, *R.* **28**, 370). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; löst sich in 63,65 Tln. kalten Äthers (LI.). $[\alpha]_D$: +60,03° (0,6156 g in 25 ccm Chloroform), +61,2° (0,780 g in 25 ccm Chloroform) (C.).

Benzoat eines Bromlupeols $C_{38}H_{53}O_2Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{31}H_{48}Br$. *B.* Aus Lupeolbenzoat in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Eisessig durch etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig bei 0° (COHEN, *R.* **28**, 373). — Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich bei der Temperatur seines Schmelzpunktes; schmilzt beim Eintauchen in ein auf 240° vorgewärmtes Bad bei 243°. Schwer löslich in siedendem Aceton. $[\alpha]_D$: +44,9° (0,6235 g in 25 ccm Chloroform). — Gibt bei der Verseifung Benzoesäure und ein Bromlupeol (?).

Benzoesäure-[5-nitro-diphenylyl-(2)]-ester, 5-Nitro-2-benzoyloxy-diphenyl $C_{19}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 672), Benzoylchlorid und Natronlauge (HILL, HALE, *Am.* **33**, 10). — Prismen (aus Alkohol). F: 99,3° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Benzoesäure-m-diphenylylester, m-Xenylbenzoat, 3-Benzoyloxy-diphenyl $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 673) nach der BAUMANN-SCHOTTENschen Methode (ERRERA, LA SPADA, *G.* **35 II**, 553). — Blättchen. F: 60—61°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzoesäure-p-diphenylylester, p-Xenylbenzoat, 4-Benzoyloxy-diphenyl $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 674) mit Benzoylchorid (LATSCHINOW, Ж. **5**, 53; *B.* **6**, 194). — Tafeln (aus Toluol-Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148° (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 455), 150° (KAISER, *A.* **257**, 101), 152° (L.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (L.; K.).

Benzoesäure-[4-benzyl-phenyl]-ester, 4-Benzoyloxy-diphenylmethan $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 675) und Benzoesäure in Benzollösung in Gegenwart von P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* **33 II**, 458). Aus 4-Oxy-diphenylmethan und Benzoesäureanhydrid bei 180° (ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 373). Beim Erwärmen von 4-Oxy-diphenylmethan mit Benzoylchlorid (PATERNÒ, FILETI, *G.* **3**, 253). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzin). F: 87° (Z., W.), 86° (P., F.). Sehr leicht löslich in Benzol (P., F.), schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (B.).

Benzoesäure-benzhydryl-ester, Benzhydrylbenzoat, Benzoat des Diphenylcarbinols $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Benzoesäure und Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) (LINNEMANN, *A.* **133**, 20). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). Rhombisch (HANDL, *A.* **133**, 21). F: 87,5—89° (L.). Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in kaltem Alkohol (L.). — Nicht unzersetzt flüchtig (L.).

Rechtsdrehendes α-Phenyl-α-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthan $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehendem α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 685), Benzoylchlorid und Natronlauge (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **89**, 469). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80°. $[\alpha]_D$: +3,47° (0,5763 g in 20 ccm Chloroform).

Inaktives α-Phenyl-α-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthan $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus inaktivem α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 685), Benzoylchlorid und Natronlauge (KOENIGS, *B.* **23**, 3145). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83°.

Benzoesäure-dibenzylcarbin-ester, β-Benzoyloxy-α.γ-diphenyl-propan, Benzoat des Dibenzylcarbinols $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylcarbinol (Bd. VI, S. 686) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (BOGDANOWSKA, *B.* **25**, 1273). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 50—51°.

Benzoesäure-[2.4.6-trimethyl-benzhydryl]-ester, α-Benzoyloxy-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan $C_{23}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus α-Oxy-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan (Bd. VI, S. 689) und Benzoesäure bei 200° (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 216). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°.

Benzoesäure-[2.3.4.6-tetramethyl-benzhydryl]-ester, α-Benzoyloxy-2.3.4.6-tetramethyl-diphenylmethan $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H(CH_3)_4$. Krystalle. F: 75° (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* [2] **42**, 173).

Benzoesäure-[fluorenyl-(9)]-ester, [Fluorenyl-(9)]-benzoat, 9-Benzoyloxy-fluoren $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{13}H_9$. *B.* Aus Fluorenalkohol (Bd. VI, S. 691) in äther. Lösung durch Benzoylchlorid und Natronlauge (J. SCHMIDT, STÜTZEL, *A.* **370**, 19). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 161°.

Benzoesäure-[9.10-dihydro-anthryl-(2)]-ester $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{14}H_{11}$. *B.* Aus 9.10-Dihydro-anthrol-(2) (Bd. VI, S. 696) in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (BAM-

BERGER, HOFFMANN, *B.* **26**, 3070). — Hellgelbe Warzen (aus Alkohol). F: 124°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Ligroin.

Benzoesäure-[tetrahydronaphthyl-phenyl]-ester $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Aus Tetrahydronaphthylphenol (Bd. VI, S. 700), gelöst in Kalilauge, durch Benzoylchlorid (KOENIGS, *B.* **24**, 181). — F: 107—108°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzoesäureanthranylester, Anthranylbenzoat, 9-Benzoyloxy-anthracen $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_9$. *B.* Durch Kochen von Anthranol (Bd. VII, S. 473) mit Benzoylchlorid und Pyridin (PADOVA, *C. r.* **143**, 121; *A. ch.* [8] **19**, 375). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol und Essigsäure). F: 164—165°. Löslich in Xylol, Toluol, Aceton, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. Die Lösung in Eisessig fluoresciert schwach grün, diejenige in Chloroform schwach violett. — Wird durch wiederholtes Umkrystallisieren zu Anthrachinon oxydiert.

Benzoesäure-[phenanthryl-(2)]-ester, Phenanthryl-(2)-benzoat, 2-Benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_9$. *B.* Aus Phenanthrol-(2) (Bd. VI, S. 704) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (WERNER, *A.* **321**, 308). — Blättchen (aus Alkohol). F: 139—140°.

Benzoesäure-[phenanthryl-(3)]-ester, Phenanthryl-(3)-benzoat, 3-Benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_9$. *B.* Aus Phenanthrol-(3) (Bd. VI, S. 705) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (WERNER, *A.* **321**, 292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°; leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroin (W., *A.* **321**, 292). — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entstehen 3-Benzoyloxy-phenanthrenchinon und Dibenzoyloxy-diphenanthronyliden (S. 161) (W., *A.* **322**, 143, 171).

Benzoesäure-[phenanthryl-(9)]-ester, Phenanthryl-(9)-benzoat, 9-Benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_9$. *B.* Aus 9-Oxy-phenanthren (Bd. VI, S. 706) in Pyridin durch Benzoylchlorid unter Eiskühlung (WERNER, *A.* **321**, 302). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 96,7°.

Benzoesäure-[10-chlor-phenanthryl-(9)]-ester, 10-Chlor-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_8Cl$. *B.* Aus 10-Chlor-9-oxy-phenanthren (Bd. VI, S. 707) nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **41**, 4221). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 165—166°.

Benzoesäure-[β.β-diphenylen-vinyl]-ester, 9-[Benzoyloxymethylen]-fluoren, Benzoat der Enolform des 9-Formyl-fluorens $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C_{13}H_8$. *B.* Durch Schütteln der wäßr. Lösung der Kaliumverbindung des 9-Formyl-fluorens (Bd. VII, S. 477) mit Benzoylchlorid (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **42**, 789). — Farblose Nädelchen (aus Alkohol). F: 158—159°. Leicht löslich, besonders in Benzol und Chloroform.

α-Benzoyloxy-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien, Benzoat der Enolform des Phenyl-cinnamyl-ketons $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-cinnamyl-keton $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 484), in wenig Aceton, durch 10%ige Natronlauge und Benzoylchlorid (WIELAND, STENZL, *B.* **40**, 4831). — Hellgelbe Körner (aus Alkohol oder Gasolin). F: 128—129°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, weniger in Eisessig und heißem Alkohol, mäßig löslich in Äther und heißem Gasolin, sehr wenig in kaltem Alkohol und Gasolin.

Benzoesäure-[α-naphthyl-phenyl]-ester $C_{23}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthyl-phenol (Bd. VI, S. 710) nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (HÖNIGSCHMID, *M.* **23**, 826). — Nadeln. F: 83°.

Benzoesäure-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-ester, Benzoat des Phenyl-α-naphthyl-carbinols $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-α-naphthyl-carbinol (Bd. VI, S. 710) mit Benzoylchlorid (CAILLE, *Bl.* [4] **3**, 917). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Wird durch konz. Schwefelsäure violett gefärbt.

Benzoesäure-[phenyl-β-naphthyl-carbin]-ester, Benzoat des Phenyl-β-naphthyl-carbinols $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-β-naphthyl-carbinol (Bd. VI, S. 710) mit Benzoylchlorid (PERRIER, CAILLE, *Bl.* [4] **3**, 737). — Blättchen (aus Alkohol). F: 110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Äther, löslich in Benzol, Toluol und CS_2. Wird durch konz. Schwefelsäure dunkelrot gefärbt.

Benzoesäure-[x-benzyl-naphthyl-(1)]-ester $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus x-Benzyl-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 710) und Benzoesäure in Chloroform in Gegenwart von P_2O_5 (BAKUNIN, BARBERIO, *G.* **33** II, 474). Beim Erhitzen von x-Benzyl-naphthol-(1) mit Benzoylchlorid in Benzol (BAK., BAR.). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 102—103°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Benzoesäure-[x-benzyl-naphthyl-(2)]-ester $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus x-Benzyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 711) und Benzoesäure in Benzol bei Gegenwart von P_2O_5 (BAKUNIN, ALTIERI, *G.* **33** II, 491). Beim Erhitzen von x-Benzyl-naphthol-(2) mit Benzoylchlorid in Benzol (BAK., A.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—97°.

Benzoesäure-[x-α-phenäthyl-naphthyl-(2)]-ester, α-Phenyl-α-[2-benzoyloxy-naphthyl-(x)]-äthan $C_{25}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Man kondensiert β-Naphthol mit Styrol mittels Eisessig-Schwefelsäure und behandelt das Reaktionsprodukt mit NaOH und Benzoylchlorid (KOENIGS, CARL, *B.* **24**, 3899). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 138°.

Benzoat der Enolform des 3-Benzhydryl-camphers[1]**, Benzoat des Diphenyl-camphomethans** $C_{30}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt Benzalcampher mit Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung um und läßt auf das Reaktionsprodukt Benzoylchlorid einwirken (HALLER, BAUER, *C. r.* **146**, 719). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Mol.-Refr. in Toluol: H., B. — Liefert bei der Verseifung mit sauren und alkal. Agenzien das Diphenylcamphomethan vom Schmelzpunkt 136—137° (Bd. VII, S. 510).

$$
\begin{array}{l}
H_2C - C(CH_3) - C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\
\qquad\quad C(CH_3)_2 \qquad\; | \\
H_2C - CH \;\cdots\cdots\; C \cdot CH(C_6H_5)_2
\end{array}
$$

Benzoesäure-[2.5-diphenyl-phenyl]-ester $C_{25}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Diphenyl-phenol (Bd. VI, S. 712) in Äther mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FICHTER, GRETHER, *B.* **36**, 1409). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 105°.

Benzoesäure-[α.β.β-triphenyl-äthyl]-ester, Benzoat des Phenyl-benzhydryl-carbinols $C_{27}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenyl-benzhydryl-carbinol und Benzoylchlorid (GARDEUR, *C.* **1897** II, 661). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 145°.

Benzoesäure-[dibenzyl-thymyl]-ester $C_{31}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylthymol (Bd. VI, S. 724) mit Benzoylchlorid (MAZZARA, *G.* **11**, 434). — Nadeln. Erweicht bei 60° und schmilzt bei 75—80°.

Benzoesäure-[triphenyl-vinyl]-ester, β-Benzoyloxy-α.α.β-triphenyl-äthylen, Benzoat der Enolform des ω.ω-Diphenyl-acetophenons, Triphenylvinyl-benzoat $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim 2—3 tägigen Erhitzen von Triphenylvinylalkohol (Bd. VII, S. 522) mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid auf ca. 240° (GARDEUR, *C.* **1897** II, 661). — *Darst.* Durch $3^1/_2$-stdg. Kochen von je 1 Tl. Triphenylvinylalkohol und Benzoylchlorid in 3 Tln. Pyridin (BILTZ, *B.* **32**, 655). — Prismen (aus Alkohol). F: 153° (B.), 151° (G.). — Wird von alkoh. Kalilauge leicht, von siedender alkoh. Salzsäure nicht verseift (B.). Liefert bei der Verseifung Triphenylvinylalkohol (B.). Vereinigt sich nicht mit HBr (G.). Mit Natriumamalgam in Alkohol entsteht α.β.β-Triphenyl-äthyl-alkohol (G.).

α-Benzoyloxy-α.γ.γ-triphenyl-α-propylen, Benzoat der Enolform des β.β-Diphenyl-propiophenons $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Man gibt bei —20° eine äther. Lösung von Benzoylchlorid zu dem aus Benzalacetophenon und Phenylmagnesiumbromid in Äther unterhalb —10° erhaltenen Reaktionsprodukt und zersetzt den erhaltenen Niederschlag mit eiskalter Salzsäure (KOHLER, *Am.* **31**, 653). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 220°. Löslich in siedendem Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton. Unlöslich in Alkalien. — Wird durch konz. Kalilauge in benzoesaures Kalium und β.β-Diphenyl-propiophenon (Bd. VII, S. 524) gespalten.

α-Benzoyloxy-β-methyl-α.γ.γ-triphenyl-α-propylen, Benzoat der Enolform des β.β-Diphenyl-isobutyrophenons $C_{29}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Man behandelt das aus Phenylmagnesiumbromid und α-Methyl-zimtsäure-methylester entstehende Reaktionsprodukt mit Benzoylchlorid (KOHLER, *Am.* **36**, 533). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, löslich in siedendem Alkohol, Äther, schwer löslich in Ligroin. — Wird von alkoh. Kali zu Benzoesäure und β.β-Diphenyl-isobutyrophenon (Bd. VII, S. 527) verseift.

α-Benzoyloxy-α.β.γ-triphenyl-α-amylen, Benzoat der Enolform des α.β-Diphenyl-valerophenons, Triphenylpentenyl-benzoat $C_{30}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das aus Äthylmagnesiumbromid und Benzaldesoxybenzoin (oder Isobenzaldesoxybenzoin) in Äther entstehende Reaktionsprodukt (KOHLER, *Am.* **36**, 185). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, schwer in Alkohol, Ligroin. — Wird bei 40-stdg. Erhitzen auf 150° nicht verändert. Bei der Verseifung scheint primär die niedrig schmelzende Form des α.β-Diphenyl-valerophenons (Bd. VII, S. 528) zu entstehen, welche aber sehr leicht in die hochschmelzende übergeht.

---

[1]) Bezifferung des Camphers s. Bd. VII, S. 117.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

Benzoat des Äthylenglykol-monomethyläthers, α-Methoxy-β-benzoyloxy-äthan $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylenglykol-monomethyläther und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (PALOMAA, *B.* **42**, 3876). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{760}: 254—256°. Schwer löslich in Wasser. D_{15}^{15}: 1,1067.

Benzoat des Äthylenglykol-mono-[2-nitro-phenyläthers], α-[2-Nitro-phenoxy]-β-benzoyloxy-äthan $C_{15}H_{13}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther mit Kaliumbenzoat und Alkohol bei 130° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **24**, 252). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76—77°. — Wird durch Zinkstaub und Ammoniak in das entsprechende Aminoderivat übergeführt, während mit Zinn und Salzsäure Spaltung in Benzoesäure und Äthylenglykol-mono-[2-amino-phenyläther] erfolgt.

Dibenzoat des Äthylenglykols, Glykoldibenzoat, Äthylendibenzoat, α.β-Dibenzoyloxy-äthan $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus benzoesaurem Silber und Äthylenbromid auf dem Wasserbade (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 436). Aus Äthylenglykol, Benzoylchlorid und Natronlauge (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 2498). — Prismen (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (BODEWIG, *J.* **1879**, 676; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 263). F: 73—74° (G., H.). Siedet unzersetzt oberhalb 360° (W.).

Benzoat des β-Äthylsulfon-äthylalkohols, α-Benzoyloxy-β-äthylsulfon-äthan, [β-Äthylsulfon-äthyl]-benzoat $C_{11}H_{14}O_4S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Äthyl-β-oxyäthyl-sulfon (Bd. I, S. 470) mit Benzoylchlorid (OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 443). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

Benzoat des β-Phenylsulfon-äthylalkohols, α-Benzoyloxy-β-phenylsulfon-äthan, [β-Phenylsulfon-äthyl]-benzoat $C_{15}H_{14}O_4S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenylsulfon-äthylalkohol (Bd. VI, S. 301) und Benzoylchlorid beim Erwärmen (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Äther.

Benzoat des β-p-Tolylsulfon-äthylalkohols, α-Benzoyloxy-β-p-tolylsulfon-äthan, [β-p-Tolylsulfon-äthyl]-benzoat $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-p-Tolylsulfon-äthylalkohol (Bd. VI, S. 419) mit Benzoylchlorid (OTTO, *J. pr.* [2] **30**, 357). — Nadeln. F: 175—176°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, reichlicher in siedendem Benzol.

Dibenzoat des Propylenglykols, α.β-Dibenzoyloxy-propan $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylenbromid und benzoesaurem Silber (FRIEDEL, SILVA, *Z.* **1871**, 490). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{12-14}: 240°.

Benzoat des β-Phenylsulfon-propylalkohols, α-Benzoyloxy-β-phenylsulfon-propan $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Phenylsulfon-propylalkohols (Bd. VI, S. 302) mit Benzoylchlorid (OTTO, *J. pr.* [2] **51**, 289). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 71—72°.

Dibenzoat des Trimethylenglykols, α.γ-Dibenzoyloxy-propan $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Aus Trimethylenbromid und benzoesaurem Silber beim Erhitzen auf 100° (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 500). Durch Kochen von Trimethylenglykol mit Benzoylchlorid (GABRIEL, *B.* **38**, 2406). — Prismen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 57,5° (G.), 53° (R.).

x-Chlor-x-oxy-x-benzoyloxy-propan, („Benzochlorhydrin") $C_{10}H_{11}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_3H_5Cl\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Benzoesäure und Glycerin (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **41**, 301; *A.* **92**, 303). — Flüssig. Erstarrt bei —40°.

Dibenzoat des Tetramethylenglykols, α.δ-Dibenzoyloxy-butan $C_{18}H_{18}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus benzoesaurem Silber und 1.4-Dijod-butan in Äther (HAMONET, *Bl.* [3] **33**, 523). Aus Tetramethylenglykol, Benzoylchlorid und Natronlauge (DEKKERS, *R.* **9**, 101). — Krystalle (aus Äther). F: 81—82° (D.), 82° (H.). Leicht löslich in Äther (H.).

Dibenzoat des 2.2-Dimethyl-propandiols-(1.3), α.γ-Dibenzoyloxy-β.β-dimethyl-propan $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2C(CH_3)_2$. *B.* Aus α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-propan, Benzoylchlorid und Natronlauge (APEL, TOLLENS, *B.* **27**, 1089; *A.* **289**, 41). — Krystalle (aus Alkohol). F: 53°.

Dibenzoat des Hexamethylenglykols, α.ζ-Dibenzoyloxy-hexan $C_{20}H_{22}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus benzoesaurem Silber und 1.6-Dijod-hexan (HAMONET, *C. r.* **136**, 245). — Blättchen. F: 56°.

Dibenzoat des 2.5-Dimethyl-hexandiols-(1.2), α.β-Dibenzoyloxy-β.ε-dimethyl-hexan $C_{22}H_{26}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-hexandiol-(1.2) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (GRIGNARD, *A. ch.* [8] **10**, 36). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 252—254° (korr.).

Dibenzoat des Coccerylalkohols $C_{44}H_{70}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{30}H_{60}$. *B.* Beim Erhitzen von Coccerylalkohol (Bd. I, S. 499) mit Benzoesäureanhydrid auf 210—220° (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* **20**, 961). — F: 60—62°. Löst sich sehr leicht in Äther und wird daraus durch Aceton gefällt.

Dibenzoat des „trans"-Cyclohexandiols-(1.2) $C_{20}H_{20}O_4$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC{<}{\begin{smallmatrix}CH_2 & & CH_2\\ CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH_2$. *B.* Aus „trans"-Cyclohexandiol-(1.2) (Bd. VI, S. 740) mit Benzoylchlorid in der Wärme (BRUNEL, *C. r.* **136**, 385; *Bl.* [3] **29**, 235) oder mit Benzoylchlorid und Pyridin (B., *A. ch.* [8] **6**, 283). — Prismen (aus Alkohol). F: 71,5°; löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (B., *A. ch.* [8] **6**, 284).

Dibenzoat des „cis"-Cyclohexandiols-(1.2) $C_{20}H_{20}O_4$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC{<}{\begin{smallmatrix}CH_2 & & CH_2\\ CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH_2$. *B.* Aus „cis"-Cyclohexandiol-(1.2) (Bd. VI, S. 740) mit Benzoylchlorid in der Wärme (B., *C. r.* **136**, 384; *Bl.* [3] **29**, 233; *A. ch.* [8] **6**, 249). — Nadeln. F: 93,5°. Schwer löslich in Alkohol.

Äthyläther-benzoat des 1.1-Dimethyl-cyclohexandiols-(3.5) $C_{17}H_{24}O_3$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC{<}{\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\\ CH_2 \text{———} C(CH_3)_2\end{smallmatrix}}{>}CH_2$. *B.* Aus dem Monoäthyläther des 1.1-Dimethyl-cyclohexandiols-(3.5) (Bd. VI, S. 742) durch Benzoylierung (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**. 74). — Öl. Kp_{50}: 226°. Riecht nach Äthylbenzoat.

Monobenzoat des Camphenglykols $C_{17}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_9H_{14}\cdot OH$. *B.* Aus Camphenglykol (Bd. VI, S. 755) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 31). — Säulen (aus Alkohol). F: 88°. — Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge wird Camphenglykol regeneriert. Durch Einw. von PCl_5 entsteht das Benzoat der Enolform des Camphenilanaldehyds (S. 116).

1.1'-Dibenzoyloxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl-(1.1') $C_{30}H_{38}O_4$ =
$H_2C{<}{\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\cdot CH_2\\ CH_2 \text{——} CH_2\end{smallmatrix}}{>}C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5){<}{\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2 \text{——} CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH_2$. *B.* Durch Erhitzen des 1.1'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyls-(1.1') (Bd. VI, S. 757) mit Benzoylchlorid (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 77). — Platten (aus Essigester). F: 199°. Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol.

5.5'-Dibenzoyloxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl $C_{30}H_{38}O_4$ =
$\left[H_2C{<}{\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2 \text{—} & CH_2\\ CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH\text{—}\right]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5.5'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl (Bd. VI, S. 757) mit Benzoylchlorid (C., R., *Soc.* **91**, 72). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform.

Monobenzoat des Brenzcatechins $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Brenzcatechin, Benzoylchlorid und Sodalösung (WITT, F. MAYER, *B.* **26**, 1076). — Nädelchen (aus Wasser). F: 130—131°.

Benzoat des Brenzcatechinmonomethyläthers, Benzoat des Guajacols $C_{14}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacolkalium und Benzoylchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 55280; *Frdl.* **2**, 549). — Krystallpulver. F: 50° (H. F.), 51—52° (MARFORI, *J.* **1890**, 1197), 57° (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 254), 56—58° (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 831). Fast unlöslich in Wasser, schwer in Eisessig, leicht in $CHCl_3$, Äther und heißem Alkohol (H. F.; M.). — Pharmazeutische Verwendung unter dem Namen Benzosol: H. F.

Benzoat des Brenzcatechinmonoäthyläthers $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 31°; leicht löslich in Alkohol und Äther (MERCK, *C.* **1899** I, 706).

Benzoat des Brenzcatechinmonophenacyläthers, ω-[2-Benzoyloxy-phenoxy]-acetophenon $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Brenzcatechinmonophenacyläther (Bd. VIII, S. 91) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (LAZENNEC, *Bl.* [4] **5**, 504). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 136—137°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Äther und Benzol, anscheinend unlöslich in Ligroin.

Dibenzoat des Brenzcatechins $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Brenzcatechin und Benzoylchlorid (NACHBAUR, *A.* **107**, 247; DÖBNER, *A.* **210**, 261). — Blätter

(aus Äther + Alkohol). F: 84° (D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (D.).

Benzoat des 4-Chlor-brenzcatechin-1 oder 2-methyläthers, Benzoat des 4 oder 5-Chlor-guajacols [1]) $C_{14}H_{11}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4 oder 5-Chlor-guajacol (Bd. VI, S. 783), Benzoylchlorid und Natronlauge (PERATONER, ORTOLEVA, *G.* **28** I, 229). — Blättchen (aus Benzin). F: 76—77°.

Benzoat des 4.5-Dichlor-brenzcatechin-1-methyläthers, Benzoat des 4.5-Dichlor-guajacols [1]) $C_{14}H_{10}O_3Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dichlor-guajacol (Bd. VI, S. 783), Benzoylchlorid und Natronlauge (P., O., *G.* **28** I, 230). — Krystalle (aus Petroläther). F: 72—74°.

Benzoat des 3.4.5-Trichlor-brenzcatechin-1 oder 2-methyläthers, Benzoat des Trichlorguajacols von Peratoner, Ortoleva (Bd. VI, S. 783) $C_{14}H_9O_3Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HCl_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Trichlorguajacol und Benzoylchlorid in Gegenwart von etwas Zink (P., O., *G.* **28** I, 231). — Krystalle (aus Ligroin). F: 128—129°.

Benzoat des 4-Brom-brenzcatechin-1-methyläthers(?), Benzoat des 4(?)-Brom-guajacols [1]) $C_{14}H_{11}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacolbenzoat (S. 130) durch Bromieren (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 213). — Prismen. F: 76—78°.

Dibenzoat des Tetrabrombrenzcatechins $C_{20}H_{10}O_4Br_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6Br_4$. *B.* Aus Tetrabrombrenzcatechin durch 7-stdg. Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Benzoylchlorid (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 169). — Quadratische Platten (aus Benzol + Ligroin). F: 197°. Löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Benzoat des 4-Jod-brenzcatechin-1-methyläthers, Benzoat des 4-Jod-guajacols [1]) $C_{14}H_{11}O_3I = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. MAMELI, *G.* **37** II, 372; TASSILLY, LEROIDE, *Bl.* [4] **3**, 125. — *B.* Durch Einw. von Jod auf Guajacolbenzoat in CCl_4 in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (T., L., *C. r.* **144**, 758; *C.* **1907** II, 976; *Bl.* [4] **1**, 931). — Krystalle. F: 80—81°.

Benzoat des 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläthers, Benzoat des 4-Nitro-guajacols [1]) $C_{14}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-guajacol (Bd. VI, S. 788) mit Benzoylchlorid und Alkali (MELDOLA, *P. Ch. S.* No. 167). Durch Nitrieren von Guajacolbenzoat in Eisessig, neben dem Benzoat des 3(?)-Nitro-guajacols (s. u.) (M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103°.

Benzoat des 3(?)-Nitro-brenzcatechin-1-methyläthers, Benzoat des 3(?)-Nitro-guajacols [1]) $C_{14}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Guajacolbenzoat in Eisessig, neben dem Benzoat des 4-Nitro-guajacols (s. o.) (MELDOLA, *P. Ch. S.* No. 167). — Platten (aus Alkohol). F: 88—89°.

Benzoat des 5-Brom-3-nitro-brenzcatechin-1-methyläthers, Benzoat des 5-Brom-3-nitro-guajacols [1]) $C_{14}H_{10}O_5NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren des harzigen Produktes, das aus Guajacol durch folgeweise Bromierung und Benzoylierung entsteht (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 689). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104°.

Benzoat des x-Brom-4-nitro-brenzcatechin-1-methyläthers, Benzoat des eso-Brom-4-nitro-guajacols [1]) $C_{14}H_{10}O_5NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus eso-Brom-4-nitro-guajacol (Bd. VI, S. 790) durch Benzoylieren (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 690). — Tafeln (aus Benzol). F: 117—118°.

Monobenzoat des Resorcins $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Resorcin und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (neben viel Dibenzoat); reichlicher durch Zusatz von Soda zu einer Suspension von Benzoylchlorid in wäßr. Resorcinlösung (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 104). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 135—136°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Essigester und Chloroform.

Aceton-bis-[3-benzoyloxy-phenyl]-acetal, Isopropyliden-bis-[3-benzoyloxy-phenyläther] $C_{29}H_{24}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Aceton-bis-[3-oxy-phenyl]-acetal (Bd. VI, S. 815) mit Benzoylchlorid auf 130° (CAUSSE, *Bl.* [3] **7**, 565). — Krystalle. F: 115°.

Dibenzoat des Resorcins $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Resorcin und Benzoylchlorid (DÖBNER, *A.* **210**, 256) in Pyridinlösung (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 104). Aus Resorcin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (SKRAUP, *M.* **10**, 390). Man trägt allmählich 13 g $POCl_3$ in ein Gemisch von 5 g Resorcin und 11 g Benzoesäure ein und erwärmt (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 64). Man übergießt 75 g Resorcin mit 200 g Benzoylchlorid und setzt etwas Zinkstaub hinzu (ERRERA, *G.* **15**, 261). — Tafeln (aus Alkohol) (MALIN, *A.* **138**, 78). F: 117° (D.). 1 Tl. löst sich in 18,94 Tln. absol. Alkohol von 18° (E. BAUM,

[1]) Bezifferung des Guajacols s. Bd. VI, S. 768.

B. **37**, 2952). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2238,402 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 10). — $C_{20}H_{14}O_4 + AlCl_3$ (PERRIER, *C. r.* **116**, 1141).

Dibenzoat des x-Chlor-resorcins $C_{20}H_{13}O_4Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3Cl$. *B.* Aus x-Chlor-resorcin (Bd. VI, S. 819) und Benzoylchlorid (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 326). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

Dibenzoat des x.x-Dichlor-resorcins $C_{20}H_{12}O_4Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Aus x.x-Dichlor-resorcin (Bd. VI, S. 820) und Benzoylchlorid (R., *J. pr.* [2] **17**, 335). — Prismen (aus Alkohol). F: 127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Dibenzoat des 2.4.6-Trichlor-resorcins $C_{20}H_{11}O_4Cl_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6HCl_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-resorcin (Bd. VI, S. 820) und Benzoylchlorid in der Wärme (R., *J. pr.* [2] **17**, 340). — Prismen (aus Alkohol). F: 133°.

Dibenzoat des 2-Nitro-resorcins $C_{20}H_{13}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-resorcin mit Benzoylchlorid und Soda (v. PECHMANN, OBERMÜLLER, *B.* **34**, 667) oder Natronlauge (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **39**, 325). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 138—139° (v. PE., O.), 140° (K., DE PA.). Lösung in konz. Schwefelsäure gelb. — Bei der Reduktion der Eisessiglösung mit Eisen bilden sich 2-Benzamino-resorcin und 4-Benzoyl-oxy-2-phenyl-benzoxazol (K., DE PA.).

Monobenzoat des 4-Nitro-resorcins $C_{13}H_9O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-resorcin und Benzoylchlorid (ERRERA, *G.* **15**, 273). — Nadeln.

Benzoat des 4-Nitro-resorcin-1-methyläthers $C_{14}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-resorcin-1-methyläther, Benzoylchlorid und Natronlauge (MELDOLA, EYRE, *P. Ch. S.* No. 238). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

Dibenzoat des 4-Nitro-resorcins $C_{20}H_{13}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Resorcindibenzoat mit Salpeterschwefelsäure (SCHIAPARELLI, ABELLI, *B.* **16**, 872). Aus 4-Nitro-resorcin und Benzoylchlorid (ERRERA, *G.* **15**, 271). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (E.), 107° (SCH., A.), 109° (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 106).

Dibenzoat des 4-Chlor-2-nitro-resorcins $C_{20}H_{12}O_6NCl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-resorcin, Benzoylchlorid und Alkali (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 1000). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

Monobenzoat des Hydrochinons $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Hydrochinon, Benzoylchlorid und Soda (WITT, JOHNSON, *B.* **26**, 1909). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°.

Dibenzoat des Hydrochinons $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (DÖBNER, *A.* **210**, 263). Aus Hydrochinon, Benzoylchlorid und Natronlauge (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 54). Durch Erhitzen von Chinasäure mit 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid über freier Flamme in Gegenwart von $ZnCl_2$ (E.). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 199° (D.; E.). Unlöslich in Äther und Wasser, löslich in heißem Alkohol (D.; E.) und Eisessig (E.).

Dibenzoat des Chlorhydrochinons $C_{20}H_{13}O_4Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3Cl$. *B.* Beim Kochen von Chlorhydrochinon mit Benzoylchlorid (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 141). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 130°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem, in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Dibenzoat des 2.3-Dichlor-hydrochinons $C_{20}H_{12}O_4Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-hydrochinon, Benzoylchlorid und Kalilauge (PERATONER, GENCO, *G.* **24** II, 379). — Schuppen und Nadeln (aus Ligroin). F: 173—174°. Fast unlöslich in kaltem Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dibenzoat des 2.5-Dichlor-hydrochinons $C_{20}H_{12}O_4Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Durch Kochen von 2.5-Dichlor-hydrochinon mit Benzoylchlorid (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 149). — Nadeln (aus CS_2). F: 185°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, $CHCl_3$ und in siedendem Alkohol, leicht in Benzol und konz. Schwefelsäure.

Dibenzoat des 2.6-Dichlor-hydrochinons $C_{20}H_{12}O_4Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-hydrochinon und Benzoylchlorid (LEVY, *B.* **16**, 1447). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°.

Dibenzoat des Trichlorhydrochinons $C_{20}H_{11}O_4Cl_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6HCl_3$. *B.* Durch Kochen von Trichlorhydrochinon mit Benzoylchlorid (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 153). — Nadeln (aus Benzol). F: 174°. Sehr schwer löslich in kaltem verd. Alkohol, etwas leichter in heißem absol. Alkohol, leicht in Benzol.

Dibenzoat des Tetrachlorhydrochinons $C_{20}H_{10}O_4Cl_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6Cl_4$. *B.* Aus Tetrachlorhydrochinon und Benzoylchlorid (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 156). — Nädelchen (aus CS_2). F: 232°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Dibenzoat des Nitrohydrochinons $C_{20}H_{13}O_6N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus Nitrohydrochinon, Benzoylchlorid und Natronlauge (ELBS, *J. pr.* [2] **48**, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Benzol.

Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-sulfoxyd, 4.4′-Dibenzoyloxy-diphenylsulfoxyd $C_{26}H_{18}O_5S = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2SO$. *B.* Aus Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfoxyd (Bd. VI, S. 860), Benzoylchlorid und Alkali (SMILES, BAIN, *Soc.* **91**, 1120). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°.

Tris-[4-benzoyloxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd, 4.4′.4″-Tribenzoyloxy-triphenylsulfoniumhydroxyd $C_{39}H_{28}O_7S = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_3S\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Benzoylieren des Tris-[4-oxy-phenyl]-sulfoniumchlorids, welches man aus Phenol und Thionylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ erhält (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **89**, 705). — $(C_{39}H_{27}O_6S)_2Cl_2 + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 168—170°.

4 oder 2-Oxy-2 oder 4-benzoyloxy-1-methyl-benzol, Monobenzoat des 4-Methyl-resorcins, Monobenzoat des Kresorcins $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Kresorcin in 20%iger Sodalösung mit Benzoylchlorid (LUTHER, *Ar.* **244**, 566). — Tafeln (aus Ligroin). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Natronlauge.

2.4-Dibenzoyloxy-1-methyl-benzol, Dibenzoat des 4-Methyl-resorcins, Dibenzoat des Kresorcins $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Kresorcin und überschüssigem Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (L., *Ar.* **244**, 566). — Platten (aus Petroläther). F: 83°. Unlöslich in Natronlauge.

2.6-Dibenzoyloxy-1-methyl-benzol, Dibenzoat des 2-Methyl-resorcins $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von 2-Methyl-resorcin, in Kalilauge gelöst, mit Benzoylchlorid (HERZIG, WENZEL, HAISER, *M.* **24**, 908). — F: 101—103°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und CCl_4, löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-methyl-benzol, Benzoat des Kreosols $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Kreosol (Bd. VI, S. 878) durch Benzoylieren (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 831). — F: ca. 75°.

3.4-Dibenzoyloxy-1-methyl-benzol, Dibenzoat des 4-Methyl-brenzcatechins, Dibenzoat des Homobrenzcatechins $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g 4-Methyl-brenzcatechin mit 10 g Benzoylchlorid (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 529). — Krystalle. F: 58°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Äther.

3.5-Dibenzoyloxy-1-methyl-benzol, Dibenzoat des 5-Methyl-resorcins, Dibenzoat des Orcins $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Orcin und Benzoylchlorid beim Erhitzen (DE LUYNES, *A. ch.* [4] **6**, 197; LIPP, SCHELLER, *B.* **42**, 1972). Aus Orcin und Benzoylchlorid in Gegenwart von 20%iger Sodalösung (SIMON, *Ar.* **240**, 551, 640). Man fügt tropfenweise 2 g $POCl_3$ zu einem erwärmten Gemenge aus 1,7 g wasserfreiem Orcin und 3,3 g Benzoesäure (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 65). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Petroläther). F: 88° (R.), 87° (SI.; LI., SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Ligroin, Petroläther, unlöslich in Wasser (LI., SCH.).

Monobenzoat eines Anhydrids des 5-Brom-2-oxy-benzylalkohols $C_{21}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_7H_5Br\cdot O\cdot C_7H_5Br\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Brom-2-oxy-benzylalkohol (Bd. VI, S. 894) mit Benzoylchlorid (VISSER, *Ar.* **235**, 553). — Krystalle. F: 75°.

3.5-Dibrom-2.1¹-dibenzoyloxy-1-methyl-benzol, Dibenzoat des Dibromsaligenins $C_{21}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibromsaligenin (Bd. VI, S. 894) und Benzoylchlorid (AUWERS, BERGS, WINTERNITZ, *A.* **332**, 200). — Warzen (aus Ligroin). F: 121—122°.

1¹.1²-Dibenzoyloxy-1-äthyl-benzol, Dibenzoat des Phenylglykols, Dibenzoat des Styrolenalkohols $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Styroldibromid (Bd. V, S. 356) mit benzoesaurem Silber und Toluol (ZINCKE, *A.* **216**, 295). Aus Styrolenalkohol (Bd. VI, S. 907) und Benzoesäureanhydrid (Z.). — Nädelchen (aus Alkohol oder Toluol). F: 96—97°. Sublimiert unzersetzt.

3.5-Dibenzoyloxy-1.2-dimethyl-benzol, Dibenzoat des 4.5-Dimethyl-resorcins $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5-Dimethyl-resorcin (Bd. VI, S. 908) in Sodalösung und Benzoylchlorid (SIMON, *A.* **329**, 306). — Prismen (aus Alkohol). F: 100° bis 102°. Ziemlich löslich in organischen Mitteln, außer Petroläther.

4.6-Dibenzoyloxy-1.3-dimethyl-benzol, Dibenzoat des 4.6-Dimethyl-resorcins, Dibenzoat des m-Xylorcins $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-resorcin (Bd. VI, S. 912) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (LUTHER, *Ar.* **244**, 567). — Prismen. F: 154—155°.

2.5-Dibenzoyloxy-1.4-dimethyl-benzol, Dibenzoat des 2.5-Dimethyl-hydrochinons, Dibenzoat des p-Xylohydrochinons $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-hydrochinon (Bd. VI, S. 915) und Benzoylchlorid (STAEDEL, HÖLZ, *B.* **18**,

2923). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. — Liefert mit Brom ein bei 145—146° schmelzendes Bromderivat und mit Salpetersäure (D: 1,52) ein bei 138—139° schmelzendes Nitroderivat.

3.6-Dibrom-5-acetoxy-2-benzoyloxy-1.4-dimethyl-benzol $C_{17}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-2-oxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 916) und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 439). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 162—163°.

1¹-Oxy-4¹-benzoyloxy-1.4-dimethyl-benzol, Monobenzoat des p-Xylylenglykols $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1¹.4¹-Dichlor-1.4-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 384) und Natriumbenzoat in Alkohol bei 100° (GRIMAUX, *A.* **155**, 341). — Nadeln. F: 73—74°. Sehr löslich in Alkohol und Äther.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol, Benzoat des Cörulignols $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 920), Benzoylchlorid und Alkali (PARRAIN, *Bl.* [3] **35**, 1098). — F: 72°.

1².1³-Dibrom-3-methoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol, Benzoat des Eugenol-dibromids $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus dem Benzoat des Eugenols (S. 135) und Brom (WOY, *B.* **23** Ref., 204). — F: 97°.

2.5.1².1³-Tetrabrom-3-methoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol, Benzoat des Dibromeugenol-dibromids $C_{17}H_{14}O_3Br_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HBr_2(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Dibromeugenoldibromid (Bd. VI, S. 923) durch Benzoylieren (v. BOYEN, *B.* **21**, 1395). — Nadeln (aus Ligroin). F: 113°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig und Benzol.

1²-Chlor-1³-jod-3-methoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol $C_{17}H_{16}O_3ClI = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2I$. *B.* Aus dem Benzoat des Eugenols (S. 135) und WIJSscher Lösung (INGLE, *C.* **1904 II**, 506). — Blättchen (aus Alkohol). F: 91°.

1¹-Oxy-1²-benzoyloxy- oder 1²-Oxy-1¹-benzoyloxy-1-isopropyl-benzol, Monobenzoat des α-Methyl-α-phenyl-äthylenglykols $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Schütteln von α-Methyl-α-phenyl-äthylenglykol (Bd. VI, S. 930) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (STOERMER, *B.* **39**, 2298). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Äther und Ligroin). — Gibt beim Erhitzen und im Exsiccator Wasser ab und zerfließt dabei zu einem Öl.

4.6-Dibenzoyloxy-1.2.3-trimethyl-benzol, Dibenzoat des 4.5.6-Trimethyl-resorcins $C_{23}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H(CH_3)_3$. *B.* Aus 4.5.6-Trimethyl-resorcin und Benzoylchlorid in Natriumcarbonatlösung (SIMON, *A.* **329**, 309). — Prismen (aus Alkohol). F: 191°.

3.6-Dibrom-2¹-methoxy-5-benzoyloxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[3.6-dibrom-4-benzoyloxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 934) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (AUWERS, MARWEDEL, *B.* **28**, 2905). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 120°. Leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig.

3.6-Dibrom-2¹-äthoxy-5-benzoyloxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Äthyl-[3.6-dibrom-4-benzoyloxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{18}H_{18}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 109—110°; mäßig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Äther (A., M., *B.* **28**, 2905).

[3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-benzoyloxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{25}H_{21}O_3Br_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Man behandelt [3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-benzoyloxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther (s. u.) in siedender essigsaurer Lösung kurze Zeit mit HBr (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3330). — Nädelchen (aus Xylol). F: 234° bis 235°. Leicht löslich in heißem Benzol und Xylol, mäßig in heißem Eisessig.

[3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-äthoxymethyl-phenyl]-[2.6-dibrom-4-benzoyloxy-3.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{27}H_{26}O_4Br_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man digeriert Benzoesäure-[3.5-dibrom-2.6-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-ester mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat (A., T., W., *B.* **32**, 3329). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 222—223°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

6-Chlor-2.5-dibenzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Dibenzoat des Chlorthymohydrochinons $C_{24}H_{21}O_4Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6HCl(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymochinon und Benzoylchlorid beim Erwärmen, neben dem Dibenzoat des Dichlorthymohydrochinons (s. u.) (H. SCHULZ, *B.* **15**, 658). — Nadeln. F: 116—118°.

3.6-Dichlor-2.5-dibenzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Dibenzoat des Dichlorthymohydrochinons $C_{24}H_{20}O_4Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6Cl_2(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben dem Dibenzoat des Chlorthymohydrochinons beim Erwärmen von

Thymochinon mit Benzoylchlorid (H. SCHULZ, *B.* **15**, 658). — Nadeln. F: 190—191°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Dibenzoat des festen Cyclopentadienylchinits $C_{25}H_{24}O_4$ =
$H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}>CH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}$ (?) s. Bd. VII, S. 618.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-propenyl-benzol, Benzoat des Isoeugenols $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von in verd. Alkali gelöstem Isoeugenol (Bd. VI, S. 955) mit Benzoylchlorid (TIEMANN, *B.* **24**, 2873; HAARMANN & REIMER, D. R. P. 57568; *Frdl.* **3**, 864). Durch Behandeln von Isoeugenol mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Eisessig bei 10° (MERCK, D. R. P. 103581; *C.* **1899** II, 927). — Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°; leicht löslich in Alkohol und Äther (T.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2056,1 Cal., bei konstantem Volumen: 2054,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **46**, 533; *Ph. Ch.* **10**, 421). Jodzahl: INGLE, *C.* **1904** II, 506.

4-Methoxy-3-benzoyloxy-1-allyl-benzol, Benzoat des Chavibetols $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Chavibetol (Bd. VI, S. 963) und Benzoylchlorid (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] **39**, 351). — Blättchen (aus Alkohol). F: 49° bis 50°.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-allyl-benzol, Benzoat des Eugenols $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Eugenol (Bd. VI, S. 961) und Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* **108**, 321; TIEMANN, KRAAZ, *B.* **15**, 2067). — Nadeln oder große Krystalle (aus Alkohol). F: 69—70° (TI., K.), 70,5° (THOMS. *Ar.* **241**, 603). Siedet oberhalb 360° (C.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol (TI., K.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2065,3 Cal., bei konstantem Volumen: 2063,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **46**, 533; *Ph. Ch.* **10**, 421). Jodzahl: INGLE, *C.* **1904** II, 506. — Wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert; erst beim Schmelzen mit Kali wird Benzoesäure abgespalten (C.; TI., K.). — Liefert mit Chromsäuregemisch 3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure (Syst. No. 1105) (TI., K.).

3.4-Dibenzoyloxy-1-allyl-benzol, Dibenzoat des 4-Allyl-brenzcatechins $C_{23}H_{18}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 3.4-Dioxy-1-allyl-benzol durch Benzoylchlorid und Alkali (SCHIMMEL & Co., *C.* **1907** II, 1741). — Prismen. F: 71—72°.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-isopropenyl-benzol, Benzoat des Pseudoeugenols $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-1-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 969) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 733). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58—59°.

Dibenzoat des x.x-Dichlor-1.x-dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (x, x, x = 2, 3, 4) $C_{24}H_{18}O_4Cl_2$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_8Cl_2$. *B.* Aus x.x-Dichlor-1.x-dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 971) und Benzoylchlorid (GRIMAUX, *Bl.* [2] **18**, 208). — Krystalle. F: 148—150°. Löslich in Alkohol und Äther.

Dibenzoat des cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $C_{24}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_{10}$. *B.* Aus cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 971) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 98). Aus cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin und Benzol (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 512). — Prismen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 91°; leicht löslich in Essigester und Aceton, schwer in Benzol und Petroläther (LE.).

Dibenzoat des trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $C_{24}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_{10}$. *B.* Aus trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 971) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin und Benzol (LEROUX, *C. r.* **148**, 932; *A. ch.* [8] **21**, 515). — Nadeln (aus Alkohol). Prismen (aus Aceton). F: 126°. Schwer löslich in Benzol und Petroläther, leicht in $CHCl_3$ und siedendem Alkohol.

Dibenzoat des Onocerins $C_{40}H_{52}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{26}H_{42}$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Onocerin (Bd. VI, S. 973) mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid (THOMS, *B.* **29**, 2986). — F: 175—190°.

Dibenzoat des Arnidiols $C_{42}H_{54}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{28}H_{44}$ oder $C_{43}H_{56}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{29}H_{46}$. *B.* Aus Arnidiol (Bd. VI, S. 974) und Benzoylchlorid (KLOBB, *C. r.* **140**, 1701; *Bl.* [3] **33**, 1078). — Krystallpulver. F: 223—225°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Bis-[2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{34}H_{22}O_4S$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6)_2S$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 215° (Bd. VI, S. 976) und Benzoylchlorid (ONUFROWICZ, *B.* **21**, 3561). — Blättchen (aus Benzol). F: 208°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol.

Bis-[2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{34}H_{22}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2S_2$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. VI, S. 977) und Benzoylchlorid (O., *B.* **23**, 3367). — Grünliche Krystallkörner oder flache Prismen oder Täfelchen (aus Benzol). F: 187°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Benzol.

1.8-Dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_6$. *B.* Durch Benzoylieren von 1.8-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 981) in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid (LANGE, D. R. P. 129035; *C.* **1902** I, 688). — F: 174—175°. — Beim Erhitzen mit Nitrobenzol und Chlorzink entsteht Phenyl-[1.8-dioxy-naphthyl-(2)]-keton (Bd. VIII, S. 358).

Bis-[α-benzoyloxy-naphthyl]-trisulfid $C_{34}H_{22}O_4S_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2S_3$. *B.* Aus Bis-[α-oxy-naphthyl]-trisulfid (Bd. VI, S. 982) und Benzoylchlorid (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3369). — Pulveriger Niederschlag (aus Benzol durch Alkohol). F: 194°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und kaltem Benzol, leicht in heißem Benzol.

2.7-Dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_6$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 985) und Benzoylchlorid in der Wärme (WEBER, *B.* **14**, 2209). — Blättchen (aus Alkohol). F: 138—139°.

3.3′-Dibenzoyloxy-diphenyl, Dibenzoat des m.m-Diphenols $C_{26}H_{18}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Aus 3.3′-Dioxy-diphenyl und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (SCHULTZ, KOHLHAUS, *B.* **39**, 3344). Beim Erhitzen des Benzoesäure-[3-jod-phenyl]-esters (S. 118) mit Kupfer auf 215—260° (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 65). — Nadeln (aus Äther oder aus Benzol durch Ligroin). F: 92°; leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (SCH., K.; U., L.).

4.4′-Dibenzoyloxy-diphenyl, Dibenzoat des p.p-Diphenols $C_{26}H_{18}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Aus 4.4′-Dioxy-diphenyl und Benzoylchlorid beim Erhitzen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **3**, 187; *Z.* **1871**, 261) oder beim Schütteln mit Natronlauge (MOIR, *Soc.* **91**, 1305). — Nadeln. F: 241° (M.). Löslich in siedendem Eisessig, sonst fast unlöslich (M.).

3.3′-Dinitro-4.4′-dibenzoyloxy-diphenyl $C_{26}H_{16}O_8N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)-]_2$. Farblose Blättchen. F: 206°; leicht löslich in Eisessig (SCHÜTZ, *B.* **21**, 3531).

x.x′-Dinitro-x.x′-dibenzoyloxy-diphenyl $C_{26}H_{16}O_8N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit x.x′-Dinitro-x.x′-dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 993) (GOLDSTEIN, Ж. **10**, 318; *B.* **11**, 1848). — Nadeln (aus Toluol). F: 191°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Benzol und siedendem Alkohol, ziemlich in heißem Benzol.

1-Oxy-2-benzoyloxy-acenaphthen, Monobenzoat des Acenaphthylenglykols $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{12}H_8 \cdot OH$. *B.* Aus Acenaphthylendibromid (Bd. V, S. 587), gelöst in Äther, und Silberbenzoat in der Kälte (EWAN, COHEN, *Soc.* **55**, 580). — Tafeln (aus Toluol oder Methylalkohol). F: 189—190°.

2.4′-Dibenzoyloxy-diphenylmethan $C_{27}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH_2$. *B.* Aus 2.4′-Dioxy-diphenylmethan und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (WAGNER, *J. pr.* [2] **65**, 314). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108°.

4.4′-Dibenzoyloxy-diphenylmethan $C_{27}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4′-Dioxy-diphenylmethan mit Benzoylchlorid (STAEDEL, BECK, *A.* **194**, 325). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther.

α-Oxy-4-benzoyloxy-diphenylmethan, 4-Benzoyloxy-benzhydrol $C_{20}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 4-Benzoyloxy-benzophenon (S. 152) (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 785). — Nadeln. F: 112—113°.

Niedrigschmelzendes α.α′-Dibrom-2.2′-dibenzoyloxy-dibenzyl $C_{28}H_{20}O_4Br_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr-]_2$. *B.* Aus niedrigschmelzendem 2.2′-Dibenzoyloxy-stilben (S. 138) und Bromwasser in Eisessig (HARRIES, *B.* **24**, 3180). — Krystalle (aus Eisessig durch Wasser). F: 58—59°.

Hochschmelzendes α.α′-Dibrom-2.2′-dibenzoyloxy-dibenzyl $C_{28}H_{20}O_4Br_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr-]_2$. *B.* Aus hochschmelzendem 2.2′-Dibenzoyloxy-stilben (S. 138) in Chloroformlösung und Brom beim 1—2-tägigen Stehen im Licht (KOPP, *A.* **277**, 357). — Nadeln (aus Benzol). F: 176° (Zers.).

Monobenzoat des inakt. nicht spaltbaren α.α′-Dioxy-dibenzyls, Monobenzoat des Hydrobenzoins $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Neben dem Dibenzoat beim Erhitzen von 1 Tl. Hydrobenzoin (Bd. VI, S. 1003) mit 3 Tln. Benzoesäureanhydrid auf 160° (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 277). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

Dibenzoat des inakt. nicht spaltbaren α.α′-Dioxy-dibenzyls, Dibenzoat des Hydrobenzoins $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrobenzoin mit Benzoesäureanhydrid (neben Monobenzoat) oder mit Benzoylchlorid (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 277). Beim Behandeln von Stilbendibromid vom Schmelzpunkt 237° (Bd. V,

S. 602) mit Silberbenzoat (F., Z.). Neben α.α'-Dibenzoyloxy-stilben (S. 138) bei der Einw. von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid in äther. Lösung (KLINGER, *B.* **16**, 995, K., STANDKE, *B.* **24**, 1267). Bei der Einw. von Zinkstaub (PAAL, *B.* **17**, 909) oder von Natriumdraht (K., SCHMITZ, *B.* **24**, 1277) auf eine Lösung von Benzoylchlorid und Benzaldehyd in Äther. — Nadeln (aus Eisessig). F: 247° (F., Z.), 246° (P.), 242—244° (K., ST.). Schwer löslich in kaltem Äther, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, etwas leichter in kochendem Eisessig (F., Z.).

Monobenzoat des inakt. spaltbaren α.α'-Dioxy-dibenzyls, Monobenzoat des Isohydrobenzoins $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben den Dibenzoaten des Hydrobenzoins und des Isohydrobenzoins beim Erhitzen von Isohydrobenzoin mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 150—160° (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 285). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$.

Dibenzoat des inakt. spaltbaren α.α'-Dioxy-dibenzyls, Dibenzoat des Isohydrobenzoins $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)-]_2$. *B.* Aus Stilbendibromid vom Schmelzpunkt 237° und Silberbenzoat neben Hydrobenzoindibenzoat (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 287). Beim Erhitzen von Isohydrobenzoin mit Benzoesäureanhydrid neben Isohydrobenzoinmonobenzoat und Hydrobenzoindibenzoat (F., Z.). Aus Benzaldehyd und Benzoylchlorid bei Einw. von Zinkstaub in äther. Lösung neben Hydrobenzoindibenzoat (PAAL, *B.* **17**, 910). — Nadeln. F: 155—156° (F., Z.), 151° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$; in Alkohol weniger löslich als das Monobenzoat (F., Z.).

α.α-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthan $C_{28}H_{22}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan und Benzoylchlorid in der Wärme (FABINYI, *B.* **11**, 286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Aceton.

4.4'-Dibenzoyloxy-2.2'-dimethyl-diphenyl $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. F: 127° (SCHULTZ, RHODE, *C.* **1902 II**, 1448).

4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyls und Benzoylchlorid (HOBBS, *B.* **21**, 1067). — Nadeln (aus Eisessig). F: 185°.

α.α-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-propan $C_{29}H_{24}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan und Benzoylchlorid (LUNJAK, Ж. **40**, 467; *C.* **1908 II**, 589). — Krystalle. F: 146°.

β.β-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-propan $C_{29}H_{24}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(CH_3)_2$. *B.* Aus β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan und Benzoylchlorid (DIANIN, Ж. **23**, 494; *B.* **25** Ref., 335). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 153,5°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

α.α-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-butan $C_{30}H_{26}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan und Benzoylchlorid (LUNJAK, Ж. **40**, 468; *C.* **1908 II**, 589). — Krystalle. F: 124°.

β.β-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-butan $C_{30}H_{26}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkalilauge (ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* **362**, 207). — Nadeln (aus Eisessig). F: 140—141°.

γ.γ-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-pentan $C_{31}H_{28}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ.γ-Bis-[4-oxy-phenyl]-pentan und Benzoylchlorid in der Wärme (DIANIN, Ж. **23**, 500; *B.* **25** Ref., 335). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol und Benzol). F: 162,5°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol.

α.α-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-heptan $C_{33}H_{32}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-heptan mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (LUNJAK, Ж. **36**, 310; *C.* **1904 I**, 1650). — Nädelchen. F: 106°.

δ.δ-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-heptan $C_{33}H_{32}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus δ.δ-Bis-[4-oxy-phenyl]-heptan und Benzoylchlorid in der Wärme (DIANIN, Ж. **23**, 503; *B.* **25** Ref., 335). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 144—145°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Benzol.

β.β-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-octan $C_{34}H_{34}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-octan und Benzoylchlorid in der Wärme (DIANIN, Ж. **23**, 505; *B.* **25** Ref., 335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

Dibenzoat des Dithymols $C_{34}H_{34}O_4 = \{C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]-\}_2$. *B.* Aus Dithymol (Bd. VI, S. 1020) und Benzoylchlorid in der Wärme (DIANIN, Ж. **14**, 141; *B.* **15**, 1195) oder bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Natronlauge (MESSINGER, PICKERSGILL, *B.* **23**, 2762). — Blättchen. F: 215° (D.), 209—210° (M., P.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform (M., P.).

α.α-Bis-[4-benzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-äthan, Dibenzoat des α.α-Dithymolyl-äthans $C_{36}H_{38}O_4 = \{C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]-\}_2CH\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Dithymolyl-äthan und Benzoylchlorid bei 150° (STEINER, *B.* **11**, 288). — Nadeln (aus Alkohol).

F: 190°. Destilliert unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton in der Kälte, leicht in der Hitze, leicht in Chloroform.

Niedrigschmelzendes 2.2'-Dibenzoyloxy-stilben $C_{28}H_{20}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH=]_2$. *B.* Aus niedrigschmelzendem 2.2'-Dioxy-stilben (Bd. VI, S. 1022) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (HARRIES, *B.* **24**, 3179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Hochschmelzendes 2.2'-Dibenzoyloxy-stilben $C_{28}H_{20}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH=]_2$. *B.* Durch Benzoylieren von hochschmelzendem 2.2'-Dioxy-stilben (Bd. VI, S. 1022) bei Gegenwart von Alkali (KOPP, *A.* **277**, 357). Bei raschem Erhitzen der β-Form des trimeren 2-Benzoyloxy-thiobenzaldehyds (Syst. No. 2956) auf 300° (K.). — Nadeln (aus Benzol). F: 174°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

3.3'-Dibenzoyloxy-stilben $C_{28}H_{20}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH=]_2$. *B.* Durch Erhitzen der β-Form des trimeren 3-Benzoyloxy-thiobenzaldehyds (Syst. No. 2956) auf 300° (KOPP, *A.* **277**, 359). — Nadeln (aus Benzol). F: 160°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, schwer in Alkohol.

4.4'-Dibenzoyloxy-stilben $C_{28}H_{20}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH=]_2$. *B.* Durch rasches Erhitzen der β-Form des trimeren 4-Benzoyloxy-thiobenzaldehyds (Syst. No. 2956) auf 250° (KOPP, *A.* **277**, 360). — Blättchen (aus Benzol). F: 238°. Sehr schwer löslich.

$\alpha.\alpha'$-Dibenzoyloxy-stilben, „Isobenzil" $C_{28}H_{20}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)=]_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Natriumamalgam bei Gegenwart von Äther neben Benzil (BRIGEL, *A.* **135**, 172; KLINGER, *B.* **16**, 995; vgl. auch JENA, *A.* **155**, 104). Beim Eintragen von Natriumdraht in eine Lösung von Benzoylchlorid und Benzaldehyd in trocknem Äther (KLINGER, SCHMITZ, *B.* **24**, 1277). Durch Einw. von Benzoylchlorid oder von Benzoesäureanhydrid auf „Benzilnatrium" (s. Benzil, Bd. VII, S. 747) (NEF, *A.* **308**, 287). — *Darst.* Man übergießt 900 g 2,5%iges Natriumamalgam mit 150 ccm trocknem Äther und fügt nach und nach 100 g Benzoylchlorid hinzu. Nach 1 Stde. erwärmt man im Wasserbade und erhält alsdann die Flüssigkeit unter Ausschluß von Feuchtigkeit 36 Stdn. im Sieden. Danach filtriert man, zieht den Rückstand mehrmals mit siedendem Äther aus, schüttelt die äther. Lösung mehrmals mit Sodalösung und destilliert dann den Äther ab. Der dickflüssige bräunliche Rückstand scheidet beim Stehen im Vakuum Krystalle aus. Man gewinnt aus 100 g Benzoylchlorid ca. 8 g „Isobenzil" (K., STANDKE, *B.* **24**, 1264). — Krystalle (aus Äther). Monoklin sphenoidisch (HINTZE, *Z. Kr.* **9**, 556; *B.* **19**, 1863; BOWMAN, *Z. Kr.* **31**, 386; *A.* **308**, 288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 350). Stark pyroelektrisch (Bo.). F: 159° (K., ST.; N.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in CS_2 (BR.). — Zersetzt sich beim Erhitzen bis zum Sieden unter Bildung von Benzoesäureanhydrid (K., ST.). Gibt mit konz. Salpetersäure Benzil neben Benzoesäure (K., *B.* **19**, 1863). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° entstehen Benzoesäure und Benzil (K., ST.). Alkoholische Kalilauge löst unter Violettfärbung und Bildung von Benzoesäure und Benzoin (K., ST.; N.). Versetzt man die Lösung in CS_2 (K., *B.* **16**, 996) oder in Chloroform (N.) mit Brom, so entstehen Benzil und Benzoylbromid.

9.10-Dibenzoyloxy-anthracen-dihydrid-(x.x), Dibenzoat des Dihydro-oxanthranols $C_{28}H_{20}O_4 = C_6H_5\left\{\begin{matrix}C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\\C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Aus Dihydro-oxanthranol (Bd. VI, S. 1027) und überschüssigem Benzoesäureanhydrid bei 175° (GODCHOT, *Bl.* [4] **1**, 721; *A. ch.* [8] **12**, 523). — Nadeln (aus Essigester). F: 255° (teilweise Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol und Essigester.

4.4'-Dibenzoyloxy-tolan $C_{28}H_{18}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\equiv]_2$. *B.* Durch Schütteln der alkal. Lösung des 4.4'-Dioxy-tolans mit Benzoylchlorid (VORLÄNDER, *B.* **40**, 4529). — Prismatische Krystalle (aus Benzol und Alkohol). Wird bei 214° krystallinisch-flüssig, bei 254° klarflüssig.

1.5-Dibenzoyloxy-anthracen, Dibenzoat des Rufols $C_{28}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Dioxy-anthracen und Benzoylchlorid in der Wärme (LIEBERMANN, BÖCK, *B.* **11**, 1616). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 263°.

9-Oxy-10-benzoyloxy-phenanthren, Monobenzoat des Phenanthrenhydrochinons $C_{21}H_{14}O_3 = \begin{matrix}C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\C_6H_4\cdot C\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Benzaldehyd im direkten Sonnenlicht (KLINGER, *A.* **249**, 143). — Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 165°, schmilzt bei 177—178° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol.

9.10-Dibenzoyloxy-phenanthren, Dibenzoat des Phenanthrenhydrochinons $C_{28}H_{18}O_4 = \begin{matrix}C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$. F: 230—231° (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* **1904** II, 167).

2.7-Dinitro-9-oxy-10-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{12}O_7N_2$ = $\begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_3 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ O_2N \cdot C_6H_3 \cdot C \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 2.7-Dinitro-9.10-dioxy-phenanthren in Essigester mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von trocknem Kaliumcarbonat (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3127). — Körnig-krystallinisches, gelbes Pulver (aus Eisessig durch Wasser). Sintert bei 260°; schmilzt bei 271°.

4.5-Dinitro-9.10-dibenzoyloxy-phenanthren $C_{28}H_{16}O_8N_2$ = $\begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_3 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ O_2N \cdot C_6H_3 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3749. — *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen einer äther. Lösung des 4.5-Dinitro-9.10-dioxy-phenanthrens mit Benzoylchlorid und trocknem Kaliumcarbonat (J. SCH., K., *B.* **35**, 3128). — Krystalle (aus Eisessig). Sintert bei 196°, schmilzt bei ca. 210°.

γ.δ-Dibenzoyloxy-α.ζ-diphenyl-α.ε-hexadien, Dibenzoat des Hydrocinnamoins $C_{32}H_{26}O_4$ = $[-CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Hydrocinnamoin (Bd. VI, S. 1039) und Benzoylchlorid in Pyridin (THIELE, *B.* **32**, 1297). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 169—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Dibenzoyloxy-reten, Dibenzoat des Retenhydrochinons (vgl. Bd. VI, S. 1039) $C_{32}H_{26}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{18}H_{16}$. F: 231—232° (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* **1904** II, 167).

4.4'-Dibenzoyloxy-triphenylmethan $C_{33}H_{24}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-triphenylmethan und Benzoylchlorid in der Wärme (RUSSANOW, *B.* **22**, 1946). — Tafeln (aus siedendem Alkohol). F: 129—130°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol.

α-Oxy-4-benzoyloxy-triphenylmethan $C_{26}H_{20}O_3$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C \cdot OH$. *B.* Aus 4.α-Dioxy-triphenylmethan und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 3077). — Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 132°. Löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroin; unlöslich in verd. Kalilauge.

1.4-Bis-[α-benzoyloxy-benzyl]-benzol $C_{34}H_{26}O_4$ = $[C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)]_2C_6H_4$. *B.* Aus 1.4-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol (Bd. VI, S. 1047) durch Benzoylierung (WEHNEN, *B.* **9**, 311). — Warzenähnliche Krystalle. F: 185—186°.

4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan $C_{35}H_{28}O_4$ = $[C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan und Benzoylchlorid in der Wärme (SCHRÖTER, *A.* **257**, 72). — Blättchen (aus Alkohol). F: 91,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol.

Dibenzoyloxychrysen, Dibenzoat des Chrysohydrochinons (vgl. Bd. VI, S. 1049) $C_{32}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{18}H_{10}$. F: 241—242° (KNESCH, D. R. P. 151981, *C.* **1904** II, 167).

2-Oxy-2'-benzoyloxy-dinaphthyl-(1.1'), Monobenzoat des β-Dinaphthols $C_{27}H_{18}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben dem Dibenzoat (s. u.) beim Behandeln von überschüssigem β-Dinaphthol (Bd. VI, S. 1051) mit Benzoylchlorid (DIANIN, Ж. **6**, 192; *B.* **7**, 125). — Tafeln. F: 204°. Ist in Alkohol löslicher als das Dibenzoat. Löslich in Äther und Benzol.

2.2'-Dibenzoyloxy-dinaphthyl-(1.1'), Dibenzoat des β-Dinaphthols $C_{34}H_{22}O_4$ = $[C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6-]_2$. *B.* Aus β-Dinaphthol (Bd. VI, S. 1051) und Benzoylchlorid, neben dem Monobenzoat (DIANIN, Ж. **6**, 192; *B.* **7**, 125). — Prismen (aus Alkohol). F: 160°. In Alkohol schwerer löslich als das Monobenzoat.

Dibenzoyloxy-dinaphthyl, Dibenzoat des α-Dinaphthols $C_{34}H_{22}O_4$ = $[C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6-]_2$. *B.* Aus α-Dinaphthol (Bd. VI, S. 1053) und Benzoylchlorid (DIANIN, Ж. **6**, 190; *B.* **7**, 487). — Tafeln (aus Xylol). F: 253° bezw. 254°. Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Benzol.

Bis-[2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{35}H_{24}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2CH_2$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (ABEL, *B.* **25**, 3480). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Ziemlich leicht löslich in kaltem $CHCl_3$, Aceton, Benzol und in heißem Eisessig, schwer in Äther.

α.γ-Diphenyl-β.β-bis-benzoyloxyphenyl-propan $C_{41}H_{32}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus α.γ-Diphenyl-β.β-bis-oxyphenyl-propan (Bd. VI, S. 1059) und Benzoylchlorid (BOGDANOWSKA, *B.* **25**, 1275). — Krystallinisch. Schwer löslich in $CHCl_3$ und siedendem Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und CS_2.

9.10-Bis-[α-benzoyloxy-benzyl]-anthracen $C_{42}H_{30}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)]_2C_{14}H_8$. *B.* Aus 9.10-Bis-[α-brom-benzyl]-anthracen (Bd. V, S. 751) mit Silberbenzoat (LIPPMANN, FRITSCH, *A.* **351**, 55). — Weiße Krystalle (aus Chloroform durch Alkohol). F: 285°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, weniger löslich in Alkohol und Ligroin. Die Lösungen fluorescieren blau.

Diphenyl-bis-[α-benzoyloxy-naphthyl-(x)]-methan $C_{47}H_{32}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenyl-bis-[α-oxy-naphthyl-(x)]-methan (Bd. VI, S. 1067) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (CLOUGH, *Soc.* **89**, 774). — Krystalle (aus Eisessig). F: 169°.

α-Monobenzoat des Glycerins, α-Monobenzoin $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Kaliumbenzoat mit 4 Tln. Glycerin-α-monochlorhydrin (Bd. I, S. 473) auf 160—190° (KRAFFT, *B.* **36**, 4341; vgl. dazu BERTHELOT, *A. ch.* [3] **41**, 290). — Krystalle. F: 36°; Kp_0: 124° (K.). — Läßt sich durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Tribenzoin überführen (K.).

Benzoat des Glycerin-α.α'-diphenyläthers $C_{22}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-diphenyläther (Bd. VI, S. 149) mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (RÖSSING, *B.* **19**, 66). — Platten. F: 66—67°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$ und in heißem, absol. Alkohol.

α.α'-Dibutyrat-β-benzoat des Glycerins, β-Benzo-α.α'-dibutyrin $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester und Natriumbutyrat (GUTH, *Z. B.* **44**, 101). — Öl. Kp_{18}: 230—233°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

α.α'-Distearat-β-benzoat des Glycerins, β-Benzo-α.α'-distearin $C_{46}H_{80}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester und Natriumstearat (GUTH, *Z. B.* **44**, 102). — Undeutliche Krystalle. F: 64°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dibenzoat des Glycerin-mono-[2-chlor-phenyläthers] $C_{23}H_{19}O_5Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_3H_5 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Glycerin-mono-[2-chlor-phenyläther] (Bd. VI, S. 185) und Benzoylchlorid bei 180° (EHLOTZKY, *M.* **30**, 669). — Krystalle (aus Alkohol-Wasser). F: 59—60°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol.

Dibenzoat des Glycerin-mono-[4-chlor-phenyläthers] $C_{23}H_{19}O_5Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_3H_5 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Glycerin-mono-[4-chlor-phenyläther] (Bd. VI, S. 187) mit Benzoylchlorid bei 180° (EHLOTZKY, *M.* **30**, 665). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

β-Acetat-α.α'-dibenzoat des Glycerins, β-Aceto-α.α'-dibenzoin $C_{19}H_{18}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [β.β'-Dichlor-isopropyl]-acetat (Bd. II, S. 130) und Natriumbenzoat (GUTH, *Z. B.* **44**, 101). — Dickes Öl. Kp_{22}: 248—251°.

α-Myristinat-β.α'-dibenzoat des Glycerins, α-Myristo-α'.β-dibenzoin $C_{31}H_{42}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Monomyristin (Bd. II, S. 366), Benzoylchlorid und Natronlauge beim Schütteln und gelindem Erwärmen (KRAFFT, *B.* **36**, 4343). — Blättchen (aus Alkohol). F: 65°. Unzersetzt im Vakuum flüchtig.

α-Palmitat-β.α'-dibenzoat des Glycerins, α-Palmito-α'.β-dibenzoin $C_{33}H_{46}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO.C_6H_5).CH_2.O.CO \cdot [CH_2]_{14}.CH_3$. Durch Schütteln und kurzes Erwärmen von α-Monopalmitin (Bd. II, S. 373) mit Benzoylchlorid und NaOH (KRAFFT, *B.* **36**, 4343). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69°. Im Vakuum unzersetzt flüchtig.

Tribenzoat des Glycerins, Tribenzoin $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Glycerin mit 3 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid auf 200° oder durch Erhitzen von 1 Tl. Glycerin mit 20 Tln. Benzoesäure erst auf 200°, dann auf 270° im Druckrohr (VAN ROMBURGH, *R.* **1**, 50). Beim Schütteln einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Glycerin in überschüssiger 10%iger Natronlauge mit 3—4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 353). Aus Glycerin und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 101). 1 Tl. rohes Monobenzoin wird mit 10—15 Tln. Benzoesäure 4 Stdn. lang auf 250° erhitzt (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **41**, 293). Aus Tribromhydrin (Bd. I, S. 112) und Kaliumbenzoat bei 200° (VAN ROM., *R.* **1**, 143). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) mit Benzoesäureanhydrid (v. ROM., *R.* **1**, 46). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. benzoesaurem Natrium auf 180—200° (FRITSCH, *B.* **24**, 779; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 982). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 76—76,5° (SKRAUP, *M.* **10**, 393), 76° (E., H.), 74° (v. ROM., *R.* **1**, 49), 71,5—72° (BALBIANO, *B.* **36**, 1573), 71° (ZETZSCHE, *P. C. H.* **48**, 803), 70,5° (F.). Destilliert selbst im Vakuum nicht unzersetzt (v. ROM., *R.* **1**, 47). D^{12}:

1,228 (v. ROM., *R.* 1, 49). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, $CHCl_3$ und kochendem Alkohol, viel schwerer in Petroläther (v. ROM., *R.* 1, 49). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2720,536 Cal. (ST., ROD., H.). — Wird durch geringe Mengen Natriumäthylat in alkoh. Lösung unter Bildung von Benzoesäureäthylester verseift, ohne daß Bildung von Glycerin-dibenzoat oder -monobenzoat nachzuweisen wäre (B., G. **32** I, 265; vgl. dazu LEWKOWITSCH, *B.* **36**, 175). Auch beim Kochen mit wäßr. 10%iger Natronlauge (25 ccm auf 4 bezw. 5 g Tribenzoin) und bei Unterbrechung der Operation vor Beendigung der Reaktion werden als einzige Verseifungsprodukte Benzoesäure und Glycerin erhalten (BA., *B.* **36**, 1573).

β.α'-Dibenzoat-α-nitrat des Glycerins $C_{17}H_{15}O_7N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Glycerin-α-mononitrat (Bd. I, S. 514) mit Benzoylchlorid in Pyridin (WILL, *B.* **41**, 1120). — Nadeln. F: 68—69°.

β-Benzoat-α.α'-dinitrat des Glycerins $C_{10}H_{10}O_8N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-dinitrat (Bd. I, S. 515) mit Benzoylchlorid und Alkali (WILL, *B.* **41**, 1114). — Krystalle. F: 67°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

[β.γ-Dibenzoyloxy-propyl]-phenyl-sulfon, α.β-Dibenzoyloxy-γ-phenylsulfon-propan $C_{23}H_{20}O_6S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt α.β-Dioxy-γ-phenylsulfon-propan (Bd. VI, S. 303) zunächst mit Natrium in Benzol und die entstehende Natriumverbindung sodann bei gelinder Wärme mit Benzoylchlorid (OTTO, *A.* **283**, 190). Durch Erhitzen von [β.γ-Dibrom-propyl]-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 298) mit benzoesaurem Silber und Benzol im Druckrohr auf 120° (O.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

β-Benzoyloxy-α.γ-bis-phenylsulfon-propan $C_{22}H_{20}O_6S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man stellt aus symm. Dichlorisopropylalkohol und alkoh. Natriumphenylmercaptid die Verbindung $C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$ dar, oxydiert dieselbe mit $KMnO_4$ zum Disulfon und behandelt dasselbe mit Benzoylchlorid (OTTO, RÖSSING, *B.* **23**, 758). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°.

Tribenzoat des 2-Methyl-2-methylol-propandiols-(1.3), Tribenzoat des „Pentaglycerins" $C_{26}H_{24}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_3C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-2-methylol-propandiol-(1.3) (Bd. I, S. 520) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HOSAEUS, *A.* **276**, 78). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

Tribenzoat des 3-Methyl-2.2-dimethylol-butanols-(1) $C_{28}H_{28}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_3C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 5 g 3-Methyl-2.2-dimethylol-butanol-(1) (Bd. I, S. 522) mit 25 g Benzoesäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ auf 150—180° (VAN MARLE, TOLLENS, *B.* **36**, 1346). — Krystalle (aus Alkohol). F: 55°.

Monobenzoat des Pyrogallols $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Pyrogallol durch Benzoylchlorid und Pyridin (neben Tribenzoat, s. u.) (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 105). — Prismen (aus Chloroform oder Eisessig). F: 140°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

Benzoat des Pyrogallol-1.2-dimethyläthers $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Pyrogallol-1.2-dimethyläther, Benzoylchlorid und Kalilauge (HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 515). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55—57° (unkorr.).

Benzoat des Pyrogallol-1.3-dimethyläthers $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus rohem, aus Buchenholzkreosot gewonnenem Pyrogallol-1.3-dimethyläther und Benzoylchlorid (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 1373; vgl. HERZIG, KLIMOSCH, *M.* **30**, 539). — Krystalle. F: 118° (A. W. H.).

Ein mit der vorstehenden Verbindung wahrscheinlich identisches Pyrogalloldimethylätherbenzoat entsteht nach BARTOLOTTI (*G.* **26** II, 437) beim Erwärmen von Pyrogalloltrimethyläther mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$. — Prismen. F: 116—117°. Unlöslich in Natronlauge.

Dibenzoat des Pyrogallols $C_{20}H_{14}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3.OH$. *B.* Aus Pyrogallol durch 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade, neben etwas Tribenzoat (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 106). — Nädelchen (aus Toluol). F: 108°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion.

Dibenzoat des Pyrogallol-1-methyläthers $C_{21}H_{16}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Pyrogallol-1.3-dimethyläther mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ (HERZIG, KLIMOSCH, *M.* **30**, 539). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156—158°.

Tribenzoat des Pyrogallols $C_{27}H_{18}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_3$. *B.* Aus Pyrogallol mit überschüssigem Benzoylchlorid und Natronlauge (SKRAUP, *M.* 10, 391). Neben viel Monobenzoat (s. o.) aus Pyrrogallol mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 106). Neben viel Dibenzoat (s. o.) aus Pyrogallol beim

Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (E., H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 89—90° (S.), 89° (E., H.).

Tribenzoat des 4-Chlor-pyrogallols $C_{27}H_{17}O_6Cl = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2Cl$ (PERATONER, *G.* **28** I, 225). — F: 140°.

Tribenzoat des 4.5- oder 4.6-Dichlor-pyrogallols $C_{27}H_{16}O_6Cl_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6HCl_2$. F: 165° (P., *G.* **28** I, 225).

Monobenzoat des 4-Nitro-pyrogallols $C_{13}H_9O_6N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-pyrogallol und Benzoylchlorid auf dem Waserbade (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 116). — Nädelchen (aus Benzol). F: 214° (Zers.). Leicht löslich in Äther, äußerst schwer in Benzol und Wasser. — Gibt mit $FeCl_3$ bei Gegenwart von Alkohol eine schwache Grünfärbung.

2.5.3'-Tribenzoyloxy-diphenyläther $C_{33}H_{22}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5.3'-Trioxy-diphenyläther (Bd. VI, S. 1089) und Benzoylchlorid (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2568). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—191°.

Tribenzoat des Oxyhydrochinons $C_{27}H_{18}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_3$. *B.* Aus Oxyhydrochinon und Benzoylchlorid bei Gegenwart von kohlensaurem oder ätzendem Alkali oder von Pyridin (THIELE, JÄGER, *B.* **34**, 2837). — Blättchen (aus Alkohol). F: 120°.

3.5.6-Tribrom-4-[3.4.5.6-tetrabrom-2-benzoyloxy-phenoxy]-1.2-dibenzoyloxy-benzol $C_{33}H_{15}O_7Br_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-4-[3.4.5.6-tetrabrom-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 234) durch 1-stdg. Kochen mit Benzoylchlorid (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 167; vgl. J., MAC LAURIN, *Am.* **37**, 96). — Platten (aus Benzol). F: 294—296°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Wasser.

Br Br
$C_6H_5\cdot CO\cdot O$ — $C_6H_5\cdot CO\cdot O$
$C_6H_5\cdot CO\cdot O$ — O — Br
Br Br Br Br

2.5-Dibenzoyloxy-diphenylsulfon $C_{26}H_{18}O_6S = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 1091) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HINSBERG, *B.* **27**, 3260). — Nadeln (aus Eisessig). F: 186°.

Benzoat des Phloroglucindimethyläthers $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phloroglucindimethyläther (Bd. VI, S. 1101) durch Benzoylchlorid und Kalilauge (POLLAK, *M.* **18**, 738). — Nadeln (aus Ligroin). F: 41—42°. — Wird durch Benzoylchlorid und Chlorzink in 2.4-Dimethoxy-6-benzoyloxy-benzophenon (S. 159) verwandelt.

Dibenzoat des Phloroglucinmonomethyläthers $C_{21}H_{16}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phloroglucinmonomethyläther (Bd. VI, S. 1101) durch Benzoylchlorid und Kalilauge (HERZIG, AIGNER, *M.* **21**, 441). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

Dibenzoat des Phloroglucinmonoäthyläthers $C_{22}H_{18}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phloroglucinmonoäthyläther (Bd. VI, S. 1102), Benzoylchlorid und Kalilauge (POLLAK, *M.* **18**, 748). — Blättchen (aus Ligroin). F: 75—77°.

Tribenzoat des Phloroglucins $C_{27}H_{18}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_3$. *B.* Aus Phloroglucin und Benzoylchlorid beim Erhitzen (HLASIWETZ, *A.* **119**, 201; SKRAUP, *M.* **10**, 722) oder beim Schütteln mit Natronlauge (S.). — F: 173—174° (S.), 172° (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2026). Fast unlöslich in Alkohol (H.). — Verseifung: KAUFLER, *M.* **21**, 993.

2.4.6-Tribenzoyloxy-1-methyl-benzol, Tribenzoat des 2-Methyl-phloroglucins $C_{28}H_{20}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt 2-Methyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1109) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BOEHM, *A.* **302**, 179). — Prismen (aus Alkohol). F: 111—112°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther.

3.4-Dimethoxy-5-benzoyloxy-1-methyl-benzol, Benzoat der Iridols $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Iridol (Bd. VI, S. 1112) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2019). — Blättchen. F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

3.5-Dimethoxy-4-benzoyloxy-1-methyl-benzol $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1112) und Benzoylchlorid (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 1375). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°.

Bis-[3-methoxy-4-benzoyloxy-benzyl]-disulfid, Dibenzoat des Divanillyldisulfids $C_{30}H_{26}O_6S_2 = [(C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Durch Benzoylieren des Divanillyldisulfids (Bd. VI, S. 1113) (MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 321). Aus dem Benzoat des Vanillins (S. 155) mittels alkoh. Schwefelammoniums (M., Z.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—135°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

1¹-Oxy-3-methoxy-4-benzoyloxy-1-äthyl-benzol, Benzoat des Apocynols (vgl. Bd. VI, S. 1114) $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man setzt eine äther. Lösung von Vanillinbenzoat zu Methylmagnesiumjodid, erwärmt das Gemisch $^1/_2$ Stde.

und zersetzt das Produkt mit Wasser (FINNEMORE, *Soc.* **93**, 1521). — Prismen (aus Alkohol). F: 128° (korr.). — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht das Benzoat des Acetovanillons (S. 155).

3.5-Dimethoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol $C_{18}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 1120) und Benzoylchlorid (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 331). — F: 91°.

1²-Brom-3.1¹-dimethoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol $C_{18}H_{19}O_4Br = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 1²-Brom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 1121) in Pyridin und Benzoylchlorid (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 122). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 66—68°.

1²-Brom-3-methoxy-1¹-äthoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol $C_{19}H_{21}O_4Br = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CHBr\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73° (A., M., *B.* **35**, 123).

5.1²-Dibrom-3-methoxy-1¹-acetoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol $C_{19}H_{18}O_5Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 5.2¹-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-1¹-acetoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 1121) und Benzoylchlorid in Pyridin (A., M., *B.* **35**, 119). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112—114,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

2-[2.3-Dibenzoyloxy-phenoxy]-1.4-dibenzoyloxy-naphthalin $C_{44}H_{28}O_9 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1.4-Dioxy-2-[2.3-dioxy-phenoxy]-naphthalin (Bd. VI, S. 1132) durch Benzoylieren (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2566). — Nadeln. F: 203—205°. Leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol und Eisessig.

Phenyl-[3.4-dibenzoyloxy-naphthyl-(1)]-sulfon $C_{30}H_{20}O_6S = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-sulfon (Bd. VI, S. 1133) durch Benzoylieren (HINSBERG, *B.* **28**, 1316). — Blättchen (aus Eisessig). F: 178°.

1.3.6-Tribenzoyloxy-naphthalin $C_{31}H_{20}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_{10}H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf eine alkal. Lösung des 1.3.6-Trioxy-naphthalins (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3952). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin oder verdunstendem Aceton).

x.x.x-Tribenzoyloxy-naphthalin, Tribenzoat des β-Hydrojuglons[1]) $C_{31}H_{20}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_{10}H_5$. *B.* Durch Behandeln von α- oder β-Hydrojuglon mit Benzoesäureanhydrid (MYLIUS, *B.* **18**, 2570). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 228—229°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

4'-Methoxy-2.5-dibenzoyloxy-diphenylmethan $C_{28}H_{22}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-4'-methoxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 1135) durch Benzoylieren (STOLLÉ, MÖRING, *B.* **37**, 3488). — Weißes Pulver. F: 125°.

3.6-Dimethoxy-4-benzoyloxy-phenanthren, Benzoat des Thebaols (vgl. Bd. VI, S. 1141) $C_{23}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_7(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben benzoyliertem Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin aus Thebain (Syst. No. 4786) und Benzoylchlorid bei 0° (PSCHORR, HAAS, *B.* **39**, 17). — Nadeln (aus Eisessig). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, etwas schwerer in Eisessig. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bildet sich Benzoylthebaolchinon.

Verbindung $C_{23}H_{16}O_4Br_2$. *B.* Aus dem Benzoat des Thebaols und Brom in Chloroform P., H., *B.* **39**, 18). — Nadeln (aus Eisessig). F: 229°.

4.4'.4''-Tribenzoyloxy-triphenylmethan, Tribenzoat des Leukoaurins $C_{40}H_{28}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_3CH$. *B.* Aus Leukoaurin (Bd. VI, S. 1143) und Benzoylchlorid beim Erhitzen (DALE, SCHORLEMMER, *A.* **166**, 288). — Durchsichtige Krystalle (aus Benzol) mit Krystallbenzol, die beim Erhitzen zu einem weißen Pulver zerfallen. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leicht in Benzol.

4-Benzoyloxy-3.5-bis-[3.5-dibrom-4-benzoyloxy-benzyl]-toluol $C_{42}H_{28}O_6Br_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-toluol (Bd. VI, S. 1147), Benzoylchlorid und Alkali (AUWERS, RIETZ, *B.* **38**, 3305). — Nadeln (aus Eisessig). F: 201—203°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Eisessig. Unlöslich in Alkali.

Dibenzoat des natürlichen Erythrits $C_{18}H_{18}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_4H_6(OH)_2$. *B.* Aus natürlichem Erythrit (Bd. I, S. 525) und Benzoylchlorid in Pyridinlösung, neben Tri- und

[1]) Vgl. hierzu Bd. VI, S. 1134 Anm.

Tetrabenzoat (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 102). — Nädelchen (aus Benzol + Alkohol). F: 154—157°. Leicht löslich in Eisessig, Essigester und Aceton.

Tribenzoat des natürlichen Erythrits $C_{25}H_{22}O_7 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_4H_6\cdot OH$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nädelchen (aus Alkohol). F: 108—110° (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 102).

Tetrabenzoat des natürlichen Erythrits $C_{32}H_{26}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_4H_6$. *B.* Aus natürlichem Erythrit mit überschüssigem Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (SKRAUP, *M.* **10**, 393) oder mit 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin (neben Di- und Tribenzoat) (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 102). — Krystalle (aus Eisessig). F: 186,5—187° (S.), 190° (E., H.). Unlöslich in Äther, äußerst schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (S.).

Tetrabenzoat des Pentantetrols-(1.2.3.5) $C_{33}H_{28}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_5H_8$. *B.* Aus Pentantetrol-(1.2.3.5) (Bd. I, S. 528) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KILIANI, SAUTERMEISTER, *B.* **40**, 4295). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°.

Tetrabenzoat des Pentaerythrits $C_{33}H_{28}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_4C$. *B.* Aus Pentaerythrit (Bd. I, S. 528) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von 20%iger Natronlauge (RAVE, TOLLENS, *A.* **276**, 61). — Nadeln. F: 99—101°.

Tetrabenzoat des Condurits $C_{34}H_{26}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_6H_6$. *B.* Aus Condurit (Bd. VI, S. 1153) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (KUBLER, *Ar.* **246**, 646). — Wachsartige Masse.

1.2.3.4-Tetrabenzoyloxy-benzol, Tetrabenzoat des Apionols $C_{34}H_{22}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_6H_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetraoxy-benzol (Bd. VI, S. 1153) und Benzoylchlorid auf ca. 200° (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 120). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Gasolin.

1.2.3-Trimethoxy-5-benzoyloxy-benzol, Benzoat des Antiarols $C_{16}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Antiarol (Bd. VI, S. 1154) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KILIANI, *Ar.* **234**, 445). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 117°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol.

1.3-Dimethoxy-2.5-dibenzoyloxy-benzol $C_{22}H_{18}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-1.3-dimethoxy-benzol (Bd. VI, S. 1154) und Benzoylchlorid (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 333). — Krystalle (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 245°. In Alkohol äußerst schwer löslich.

2-Methoxy-1.3.5-tribenzoyloxy-benzol, Tribenzoat des Iretols $C_{28}H_{20}O_7 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Iretol (Bd. VI, S. 1154) und Benzoylchlorid in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2025). — Allmählich erstarrendes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

3.6-Dichlor-1.4-diäthoxy-2.5-dibenzoyloxy-benzol $C_{24}H_{20}O_6Cl_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6Cl_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3.6-Dichlor-1.4-dioxy-2.5-diäthoxy-benzols (Bd. VI, S. 1156) und Benzoylchlorid (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 643). — Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 215°. Unlöslich in Äther, Ligroin und CS_2, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in siedendem Benzol, leicht löslich in Chloroform.

5-Brom-3.1¹.1²-trimethoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol $C_{19}H_{21}O_5Br = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2Br\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-4-oxy-3.1¹.1²-trimethoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 1160) und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS, MÜLLER, *B.* **35**, 120). — Krystalle. F: 92—93°. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Alkohol.

2.3.5.6-Tetrabenzoyloxy-1.4-diäthyl-benzol $C_{38}H_{30}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Verschmelzen von 2.5-Dioxy-3.6-diacetoxy-1.4-diäthyl-benzol (Bd. VI, S. 1161, Zeile 10 v. o.) mit Benzoesäureanhydrid (FICHTER, WILLMANN, *B.* **37**, 2387). — Kryställchen (aus Eisessig). F: 275°. Schwer löslich in Alkohol.

2.4.2'.4'-Tetrabenzoyloxy-diphenyl $C_{40}H_{26}O_8 = [(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3-]_2$. *B.* Aus 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1163) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2824). — Krystallpulver (aus Äther). F: 163°. Löslich in Äther, Benzin, Eisessig, Alkohol, Chloroform.

x.x-Dibrom-2.4.2'.4'-tetrabenzoyloxy-diphenyl $C_{40}H_{24}O_8Br_2 = [(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2Br-]_2$. *B.* Aus x.x-Dibrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1163) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (R. M., D., *B.* **42**, 2820). — Warzenförmige Krystallaggregate (aus Eisessig). F: 174°. Löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.4.2'.4'-tetrabenzoyloxy-diphenyl $C_{40}H_{22}O_8Br_4 = [(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6HBr_2-]_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1163) mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ bei 150° (R. M., D., *B.* **42**, 2818). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Äther.

3.5.3'.5'-Tetrabenzoyloxy-diphenyl $C_{40}H_{26}O_8 = [(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3-]_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1164) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Skraup, *M.* **10**, 391, 722; R. M., D., *B.* **42**, 2822). — Nadeln (aus Eisessig). F: 199° (S.), 200° (R. M., D.). Löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, schwer löslich in CS_2, fast unlöslich in Alkohol und Äther (R. M., D.).

x.x.x.x-Tetrabrom-3.5.3'.5'-tetrabenzoyloxy-diphenyl $C_{40}H_{22}O_8Br_4 = [(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6HBr_2-]_2$. *B.* Aus x.x.x.x-Tetrabrom-3.5.3'.5'-tetraoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1165) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (R. M., D., *B.* **42**, 2822). — Prismen (aus Aceton). F: 265°. Löslich in Chloroform, Benzol, Aceton.

Dibenzoat des Diisoeugenols $C_{34}H_{32}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{20}H_{22}O_2$ s. Bd. VI, S. 956.

Dibenzoat des Dehydrodiisoeugenols $C_{34}H_{30}O_6 = [(C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH{:}CH\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus Dehydrodiisoeugenol (Bd. VI, S. 1177) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (Cousin, Hérissey, *C. r.* **147**, 249; *C.* **1908** II, 1101; *Bl.* [4] **3**, 1074). — Nadeln. F: 119—120° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Dibenzoat des Dehydrodieugenols $C_{34}H_{30}O_6 = [(C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_2\cdot CH{:}CH_2)-]_2$. *B.* Aus Dehydrodieugenol (Bd. VI, S. 1178) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (C., H., *C. r.* **146**, 1414; *C.* **1908** II, 509; *Bl.* [4] **3**, 1069). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (korr.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther, Benzol, Chloroform.

10.10'-Diacetoxy-6.6'-dibenzoyloxy-diphenanthryl-(9.9') (?) $C_{46}H_{30}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert Dibenzoyloxy-diphenanthronyliden (S. 161) mit Zinn und Salzsäure und acetyliert das gebildete Hydrochinon durch Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid (Werner, *A.* **322**, 172). — Blättchen (aus Eisessig). F: 225—226°.

CH₃ CH₃ / CO CO / O O / $C_6H_5\cdot CO\cdot O-$ … $-O\cdot OC\cdot C_6H_5$ (?)

Pentabenzoat des Heptanpentols-(1.2.4.6.7) (vgl. Bd. I, S. 532) $C_{42}H_{36}O_{10} = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2]_2CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem inneren Anhydrid $C_7H_{14}O_4$ des Heptanpentols-(1.2.4.6.7) (Syst. No. 2414) beim 6-stündigen Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 100—120° (Reformatski, *J. pr.* [2] **41**, 62; vgl. auch Dubiniewicz, Ж. **21**, 467; *B.* **22** Ref., 802). — Dickes Öl.

Pentabenzoat des linksdrehenden Cyclohexanpentols-(1.2.3.4.5) $C_{41}H_{32}O_{10} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_5C_6H_7$. *B.* Aus linksdrehendem Cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5) (Bd. VI, S. 1188) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (Power, Tutin, *Soc.* **85**, 627). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther + Essigester) mit 1 Mol. Krystallalkohol. Schmilzt lufttrocken bei 116°, nach dem Trocknen (bei 100°) bei 148°. Scheidet sich aus alkoh. Lösung amorph aus und schmilzt dann bei 133°. $[\alpha]_D$: —79,0° (in Chloroform; c = 2,826).

Dibenzoat des d-Mannits $C_{20}H_{22}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_8(OH)_4$. *B.* Aus d-Mannit (Bd. I, S. 534) in Pyridinlösung durch Zutropfen von Benzoylchlorid (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 102). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 178°. Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Eisessig und Aceton.

Dekabenzoat des Mannitäthers (Dekabenzoyl-anhydrodimannit) (vgl. Bd. I, S. 542) $C_{82}H_{66}O_{21} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_5C_6H_8\cdot O\cdot C_6H_8(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_5$. *B.* Durch Eintragen von 10 g trocknem Mannit auf einmal in ein Gemisch von 50 g Benzoylchlorid und 185 g Pyridin und 5—6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (Freundler, *Bl.* [3] **31**, 618). — Nadeln. F: 155—156°. Löslich in Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

Hexabenzoat des d-Mannits $C_{48}H_{38}O_{12} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_6C_6H_8$. *B.* Aus d-Mannit, Natronlauge und 6—7 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (Stohmann, Rodatz, Herzberg, *J. pr.* [2] **36**, 354). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 149° (Skraup, *M.* **10**, 394), 124° bis 125° (St., R., H.). Sehr leicht löslich in Äther, schwer in heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin (St., R., H.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 5361,915 Cal. (St., R., H.).

Dibenzoat des Mannitans $C_{20}H_{20}O_7 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_8O(OH)_2$ s. Bd. I, S. 540.

Hexabenzoat des Dulcits $C_{48}H_{38}O_{12} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_6C_6H_8$. *B.* Aus Dulcit (Bd. I. S. 544) und 8 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 150° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] **27**, 163). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. Sublimiert bei 220° unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Äther, Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. — Verd. wäßr. Alkalien wirken sehr langsam ein. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht das Hexakisnitrobenzoat $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_6C_6H_8$.

Benzoate des Dulcitans s. Bd. I, S. 546.

Hexabenzoat des d-Inosits $C_{48}H_{36}O_{12} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_6C_6H_6$. *B.* Aus d-Inosit (Bd. VI, S. 1192) und Benzoylchlorid unter Zusatz von etwas Zinkspänen in der Wärme (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **22**, 277). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 253° (korr.). In der Kälte fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Hexabenzoat des inaktiven spaltbaren Inosits $C_{48}H_{36}O_{12} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_6C_6H_6$. *B.* Aus inaktivem spaltbarem Inosit (Bd. VI, S. 1193) und Benzoylchlorid (MAQUENNE, TANRET, *C. r.* **110**, 87). — Nädelchen. F: 217°.

Hexabenzoat des inaktiven nicht spaltbaren Inosits $C_{48}H_{36}O_{12} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_6C_6H_6$. *B.* Aus inaktivem nicht spaltbarem Inosit (Bd. VI, S. 1194) und Benzoylchlorid (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **12**, 103). — Nadeln. F: 258°. Unlöslich.

Tetrabenzoat des Inosit-dimethyläthers von Girard (vgl. Bd. VI, S. 1196) $C_{36}H_{32}O_{10} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_6H_6(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Inosit-dimethyläthers von GIRARD mit Benzoylchlorid und etwas Zinkspänen (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **12**, 568). — Nadeln. F: 250°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich selbst in kochendem Alkohol.

Pentabenzoat des Cocosits $C_{41}H_{32}O_{11} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_5C_6H_6\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Cocosit (Bd. VI, S. 1198) mit Benzoylchlorid (H. MÜLLER, *Soc.* **91**, 1777). — Farblose Krystalle. F: oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln.

Diäthoxy-dibenzoyloxy-bis-äthylthio-benzol $C_{28}H_{30}O_6S_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6(O\cdot C_2H_5)_2(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrakis-äthylthio-benzochinon (Bd. VIII, S. 535), alkoh. Natriumäthylatlösung und Benzoylchlorid (SAMMIS, *Am. Soc.* **27**, 1126). — Sechseckige Blättchen. F: 184—184,5°. Unlöslich in Wasser, Ligroin und 80%igem Alkohol, schwer löslich in 95%igem Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig und Essigester.

3.6-Dibenzoyloxy-1.2.4.5-tetrakis-äthylthio-benzol, Dibenzoat des Tetrakis-äthylthio-hydrochinons $C_{28}H_{30}O_4S_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6(S\cdot C_2H_5)_4$. Zur Konstitution vgl. SAMMIS, *Am. Soc.* **27**, 1124. — *B.* Man versetzt 3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 380) in trocknem Äther mit Natriummercaptid und behandelt das Reaktionsprodukt, in Äther suspendiert, mit Benzoylchlorid (GRINDLEY, S., *Am.* **19**, 293). Aus 2.3.5.6-Tetrakisäthylthio-benzochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 535) und Benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat (SAMMIS, *Am. Soc.* **27**, 1124). Aus Tetrakisäthylthio-hydrochinon (Bd. VI, S. 1199) und Benzoylchlorid in alkoh.-äther. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat (S.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131° (S.). Sehr leicht löslich in Essigester, löslich in Benzol, Alkohol, Methylalkohol, fast unlöslich in Wasser, Ligroin oder 80%igem Alkohol (S.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol und Sodalösung (S.).

Hexabenzoyloxy-dihydrodinaphthyl $C_{62}H_{40}O_{12} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_{10}H_6\cdot C_{10}H_4(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$ oder **Hexabenzoyloxy-dinaphthyl** $C_{62}H_{38}O_{12} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_{10}H_4\cdot C_{10}H_4(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Durch Benzoylierung der aus 1.3.6-Trioxy-naphthalin beim Kochen mit Wasser und Tierkohle entstehenden Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ oder $C_{20}H_{14}O_6$ (Bd. VI, S. 1207) (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3954). — Farblose Nadeln. F: 244°.

Heptabenzoat des d-Glyko-β-heptits $C_{56}H_{44}O_{14} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_7C_7H_9$. *B.* Aus d-Glyko-β-heptit (Bd. I, S. 548) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PHILIPPE, *C. r.* **147**, 1482). — Prismatische Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 182°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-Verbindungen bezw. Oxy-oxo-Verbindungen.

Acetat-benzoat des Formaldehydhydrats, Methylenglykol-acetat-benzoat, Acetoxy-benzoyloxy-methan $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumbenzoat auf Chlormethyl-acetat (Bd. II, S. 152) oder durch Einw. von Kaliumacetat

auf Chlormethyl-benzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$ (s. u.) (DESCUDÉ, *C. r.* **134**, 717; *A. ch.* [7] **29**. 528). — Prismen. F: 38°. Kp: ca. 260°.

Dibenzoat des Formaldehydhydrats, Methylenglykol-dibenzoat, Methylendibenzoat, Dibenzoyloxymethan $C_{15}H_{12}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ (DESCUDÉ, *C. r.* **133**, 371). Durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ und Destillieren unter vermindertem Druck, neben Chlormethylbenzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$ (D., *C. r.* **132**, 1569; **133**, 371; *A. ch.* [7] **29**, 521). Durch Erhitzen von Polyoxymethylen, Benzoylchlorid und Kaliumbenzoat in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ (D., *C. r.* **133**, 372). Durch Erhitzen von Chlormethyl-benzoat mit Kaliumbenzoat (D., *C. r.* **133**, 1213). — Prismen (aus Äther). Monoklin (D., *C. r.* **133**, 372; *A. ch.* [7] **29**, 530; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 250). Zeichnet sich durch außerordentlich starke Doppelbrechung seiner Krystalle aus (D., *C. r.* **133**, 372; *A. ch.* [7] **29**. 530). F: 99°; Kp: 225° (Zers.); D^{22}: 1,275; unlöslich in Wasser; bei 24° lösen (annähernd) 100 g absol. Alkohol 2,5 g, 100 g Äther 8 g, 100 g Aceton 18 g, 100 g Benzol 27 g (D., *C. r.* **133**, 372; *A. ch.* [7] **29**, 531). — Bei Einw. von trocknem Ammoniakgas auf das geschmolzene Methylenglykol-dibenzoat entsteht Methylen-bis-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (D., *C. r.* **133**, 1213; *A. ch.* [7] **29**, 533). Liefert bei der Einw. von NH_3 in wäßr.-alkoh. Lösung in der Kälte ein Gemisch von Benzamid, Ammoniumbenzoat und Hexamethylentetramin (D., *C. r.* **135**, 693; *A. ch.* [7] **29**, 534). Wird der Alkohol aus dem Reaktionsgemisch nicht durch Destillation im Vakuum bei niedriger Temperatur, sondern durch Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt, so bildet sich sekundär Tris-[benzaminomethyl]-amin $N(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_3$ (D., *C. r.* **135**, 694; *A. ch.* [7] **29**, 538). Bei der Einw. primärer oder sekundärer aliphatischer Amine entstehen substitutierte Benzamide, das benzoesaure Salz des angewandten Amins und freier Formaldehyd (D., *C. r.* **135**, 973; *A. ch.* [7] **29**, 543).

Benzoesäure-chlormethylester, Benzoat des Formaldehyd-hydrochlorids $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoylchlorid und Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) in Gegenwart von $ZnCl_2$ (HENRY, *C. r.* **133**, 97; DESCUDÉ, *C. r.* **133**, 1213). — *Darst.* Man erhitzt 140 g Benzoylchlorid und 30 g Polyoxymethylen bei Gegenwart von $ZnCl_2$ vorsichtig auf dem Wasserbad, bis eine klare Flüssigkeit entsteht mit $ZnCl_2$ als Bodensatz. Nach dem Abtrennen von $ZnCl_2$ wird im möglichst hohen Vakuum destilliert (D., *A. ch.* [7] **29**, 521). — Flüssig. Erstarrt nicht oberhalb —15° (D., *C. r.* **133**, 1213). Kp_{740}: 210° (Zers.) (D., *C. r.* **133**, 1213); Kp_{10}: 116°; D^{20}: 1,236 (D., *A. ch.* [7] **29**, 521). Unlöslich in Wasser; reagiert nicht mit Wasser (D., *A. ch.* [7] **29**, 521). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumbenzoat Methylenglykol-dibenzoat (D., *C. r.* **133**, 1213). Liefert bei der Einw. von Alkoholen in der Wärme sehr langsam Formaldehyddialkylacetal $CH_2(O \cdot R)_2$ und Alkylbenzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot R$; bei der Einw. von Alkalialkoholaten entstehen durch sekundäre Einw. des Alkohol auf die primär entstehende Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot R$ die gleichen Produkte (D., *Bl.* [3] **27**, 1219). Reagiert mit Anilin in Gegenwart von Äther unter Bildung von Benzanilid, Anilinhydrochlorid und Anilin-benzoat (D., *A. ch.* [7] **29**, 543).

Bis-[α-benzoyloxy-äthyl]-äther $C_{18}H_{18}O_5 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)]_2O$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-äthyl]-äther (Bd. I, S. 607) und Natriumbenzoat in der Kälte (GEUTHER, *A.* **226**, 227). — Nadeln.

Dibenzoat des Acetaldehydhydrats, Äthylidenglykol-dibenzoat, Äthylidendibenzoat, α.α-Dibenzoyloxy-äthan $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1-Dibrom-äthan mit benzoesaurem Silber im geschlossenen Rohr auf 125—130° (FAWORSKI, *A.* **354**, 356; Ж. **39**, 494; *C.* **1908** I, 1041). — Prismen (aus Ligroin). F: 72°.

Dibenzoat des Acetonhydrats, Isopropyliden-dibenzoat, β.β-Dibenzoyloxypropan $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-2-jod-propan (OPPENHEIM, *A. Spl.* **6**, 360) oder 2.2-Dibrom-propan (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* **145**, 195) und Silberbenzoat. — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (FRIEDEL, *A. Spl.* **6**, 362; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 263). F: 69—71°; Kp_{10}: 230—240° (O.). — Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Benzoesäure und Aceton (O.).

Bis-[α-benzoyloxy-isopropyl]-phosphinigsäure, bis-[α-benzoyloxy-isopropyl]-unterphosphorige Säure $C_{20}H_{23}O_6P = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2]_2PO \cdot OH$. *B.* Aus bis-[oxyisopropyl]-unterphosphoriger Säure (Bd. I, S. 652) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (MARIE, *C. r.* **133**, 819; *A. ch.* [8] **3**, 353). — Krystalle (aus Benzol). F: 195° bis 196°. Leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton, sehr wenig in Äther und Benzol. — $AgC_{20}H_{22}O_6P$.

Methylester $C_{21}H_{25}O_6P = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2]_2PO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der bis-[α-benzoyloxy-isopropyl]-unterphosphorigen Säure und Methyljodid (M., *A. ch.* [8] **3**, 355). — Nicht krystallisierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{22}H_{27}O_6P = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2]_2PO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der bis-[α-benzoyloxy-isopropyl]-unterphosphorigen Säure und Äthyljodid (M., *A. ch.* [8] **3**, 355). — Nicht krystallisierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[α-Benzoyloxy-isopropyl]-phosphinsäure $C_{10}H_{13}O_5P = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Oxyisopropyl-phosphinsäure (Bd. I, S. 652) in Gegenwart von Pyridin (MARIE, *C. r.* **135**, 107; *A. ch.* [8] **3**, 386). — Nadeln. F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser, sehr wenig in Äther. — $Ag_2C_{10}H_{11}O_5P + H_2O$. Weißer, krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 100—110° sein Krystallwasser.

[Benzoyloxy-sek.-butyl]-phosphinsäure $C_{11}H_{15}O_5P = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5)(CH_3) \cdot PO(OH)_2$. *B.* Man behandelt [Oxy-sek.-butyl]-phosphinsäure (Bd. I, S. 669) mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin und Äther (M., *A. ch.* [8] **3**. 393). — Öl; wird in der Kältemischung fest, krystallisiert aber nicht. — $Ag_2C_{11}H_{13}O_5P$. Weißer krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Dibenzoat des Isovaleraldehydhydrats, Isoamyliden-dibenzoat, δ.δ-Dibenzoyloxy-β-methyl-butan $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Benzoesäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 260° (GUTHRIE, KOLBE, *A.* **109**, 299). — Krystallinisch. F: 111°. Kp: 264°. Unlöslich in Wasser.

Dibenzoat des Benzaldehydhydrats, Benzaldibenzoat, ω.ω-Dibenzoyloxy-toluol $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenchlorid und Silberbenzoat (ENGELHARDT, *J.* **1857**, 471; WICKE, *A.* **102**, 370). — Krystallinisch.

[α-Benzoyloxy-benzyl]-phosphinsäure $C_{14}H_{13}O_5P = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus [α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure (Bd. VII, S. 233) und Benzoylchlorid bei 100° (MARIE, *C. r.* **135**, 1120; *A. ch.* [8] **3**, 414). — Nadeln (aus Wasser). F: 93°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr wenig löslich in kaltem Benzol. Ist Phenolphthalein gegenüber zweisäurig.

Benzoesäure-[α-chlor-benzyl]-ester, Benzoat des Benzaldehydhydrochlorids, $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Benzoylchlorid bei der Einw. von Chlor auf Benzaldehyd (LAURENT, GERHARDT, *J.* **1850**, 489). Aus Benzaldehyd und Benzoylchlorid (SCHIFF, *A.* **154**, 347 Anm.). — Blätter. — Zerfällt beim Erhitzen in Benzoylchlorid und Benzaldehyd; kaltes Wasser ist ohne Wirkung, beim Kochen mit Wasser tritt aber Spaltung in Benzaldehyd, HCl und Benzoesäure ein (L., G.).

Benzoesäure-[α-brom-benzyl]-ester, Benzoat des Benzaldehydhydrobromids $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Benzaldehyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* **3**, 266). Läßt sich leichter darstellen durch Zusammenbringen von Benzaldehyd mit Benzoylbromid (CLAISEN, *B.* **14**, 2475). — Prismen. F: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Eisessig, wenig in Ligroin (CL.). — Zerfällt beim Aufbewahren leicht in Benzaldehyd und Benzoylbromid und ebenso sofort bei der Destillation (CL.).

Dibenzoat des Cuminaldehydhydrats, Cuminaldibenzoat, 1¹.1¹-Dibenzoyloxy-p-cymol[1]) $C_{24}H_{22}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Silberbenzoat und p-Isopropyl-benzalchlorid (TÜTSCHEW, *A.* **109**, 368). — Nadeln. F: 88°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform. Nicht unzersetzt flüchtig.

α-Methoxy-α-benzoyloxy-γ.γ-diphenyl-α-propylen $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid und $(C_6H_5)_2CH \cdot CH:C(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot MgBr$ (entstanden durch Einw. von $C_6H_5 \cdot MgBr$ auf Zimtsäuremethylester) (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 26). — Nadeln (aus kaltem Aceton durch absol. Alkohol gefällt). F: 130—133°.

β-Chlor-α-α-dimethoxy-γ-benzoyloxy-propan, α-Chlor-β-benzoyloxy-propionaldehyd-dimethylacetal $C_{12}H_{15}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-propionaldehyd-dimethylacetal und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **40**, 95). — $Kp_{0,25}$: 68°.

β-Chlor-α.α-diäthoxy-γ-benzoyloxy-propan, α-Chlor-β-benzoyloxy-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{19}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-propionaldehyd-diäthylacetal mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (W., SCH., *B.* **40**, 95). — $Kp_{0,3}$: 128°.

α-Benzoyloxy-β-oxo-propan, Benzoat des Acetols, Benzoesäure-acetylcarbinester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Chloraceton und Kaliumbenzoat beim Erhitzen in Alkohol (BREUER, ZINCKE, *B.* **13**, 639; VAN ROMBURGH, *R.* **1**, 54), mit besserer

[1]) Bezifferung des p-Cymols s. Bd. V, S. 420.

Ausbeute durch trocknes Erhitzen der Komponenten (KLING, *A. ch.* [8] 5, 484). — Nadeln. F: 23,5—24° (B., Z.), 25° (VAN R.). Kp_{380}: ca. 245° (VAN R.); Kp_{60}: 188—190° (K., *A. ch.* [8] 5, 484). D^{25}: 1,143 (VAN R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (B., Z.). — Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid nach GRIGNARD Diäthyl-phenyl-carbinol und α-Methyl-α-äthyl-äthylenglykol (K., *C. r.* 137, 758; *Bl.* [3] 31, 17; *A. ch.* [8] 5, 485).

Verbindung von α-Benzoyloxy-β-oxo-propan mit Natriumdisulfit $C_{10}H_{11}O_6SNa = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Krystalle mit 1 Mol. H_2O (KLING, *A. ch.* [8] 5, 485).

γ-Benzoyloxy-α-oxo-butan, Benzoat des Aldols $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch allmähliches Hinzufügen eines Gemisches von 10,7 g frisch destilliertem Aldol, 17 g Benzoylchlorid und 2 Vol. absol. Äther zu 2,8 g mit 100 ccm Äther übergossenem Natrium (FREER, *A.* 293, 337). Entsteht neben der Verbindung

$CH_3\cdot CH{<}^{O}_{O}{>}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2691) aus Benzoylchlorid, Acetaldehyd und Natrium in Äther in einer Wasserstoffatmosphäre (F., *A.* 293, 327, 334). — Sirup. Siedet auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung. — Zerfällt bei der Destillation in Benzoesäure, Acetaldehyd, Crotonaldehyd und andere Produkte. Spaltet beim Stehen Benzoesäure ab.

γ-Benzoyloxy-β-oxo-butan, Benzoesäure-[methyl-acetyl-carbin]-ester, Benzoat des Acetoins $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetoin (Bd. I, S. 827) und Benzoylchlorid in Pyridin (DIELS, STEPHAN, *B.* 40, 4340). — Schwer bewegliche, cedernölähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_8: 140—141°; D^{18}: 1,104; fast unlöslich in Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich (D., ST., *B.* 40, 4340). — Gibt beim Kochen mit verd. Alkalien oder Säuren Benzoesäure und Zersetzungsprodukt des Acetoins (D., ST., *B.* 40, 4340). Liefert mit 2 At.-Gew. Brom in Chloroform α-Brom-γ-benzoyl-oxy-β-oxo-butan (s. u.), mit 4 At.-Gew. Brom α.α-Dibrom-γ-benzoyloxy-β-oxo-butan (s. u.) (D., ST., *B.* 42, 1788).

α-Brom-γ-benzoyloxy-β-oxo-butan, Benzoesäure-[methyl-bromacetyl-carbin]-ester $C_{11}H_{11}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus γ-Benzoyloxy-β-oxo-butan durch 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform bei gelindem Erwärmen im direkten Sonnenlicht (D., ST., *B.* 42, 1788). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 72—73°. Leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit eiskalten verd. Alkalien α.γ-Dioxy-β-oxo-butan.

α.α-Dibrom-γ-benzoyloxy-β-oxo-butan, Benzoesäure-[methyl-dibromacetyl-carbin]-ester $C_{11}H_{10}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus γ-Benzoyloxy-β-oxo-butan durch 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform bei mäßigem Erwärmen (D., ST., *B.* 42, 1789). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 49°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit eiskalten verd. Alkalien eine Lösung, die nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Phenylhydrazin das Osazon $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1994) liefert.

ε-Benzoyloxy-β-oxo-pentan, Benzoesäure-[γ-acetyl-propyl]-ester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Acetyl-propylalkohol (Bd. I, S. 831) und Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 100° oder beim Schütteln mit Kalilauge (LIPP, *B.* 22, 1206). — Öl. Kp_{50}: 296—298° (Zers.).

ζ-Benzoyloxy-β-oxo-hexan, Benzoesäure-[δ-acetyl-butyl]-ester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus δ-Aceto-n-butylalkohol (Bd. I, S. 835) und Benzoylchlorid beim Schütteln mit Kalilauge (LIPP, *A.* 289, 193). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Destillieren bei gewöhnlichem Druck unter Abscheidung von Benzoesäure. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

β-Chlor-α-benzoyloxy-γ-oxo-α-propylen, α-Chlor-β-benzoyloxy-α-acrolein $C_{10}H_7O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:CCl\cdot CHO$. *B.* Aus Chlormalondialdehyd (Bd. I, S. 765), Benzoylchlorid und Pyridin beim Erwärmen in absol. Äther (DIECKMANN, PLATZ, *B.* 37, 4645). — Nadeln (aus Ligroin). F: 105°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, kaum löslich in Wasser. — Wird durch alkoh. Kali in Benzoesäure und Chlormalondialdehyd gespalten.

β-Chlor-α-benzoyloxy-ε-oxo-α.γ-pentadien (?) $C_{12}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:CCl\cdot CH:CH\cdot CHO$ (?). *B.* Aus Chlorglutacondialdehyd (Bd. I, S. 803), Benzoylchlorid und Pyridin beim Erwärmen in absol. Äther (D., P., *B.* 37, 4645 Anm.). — Krystalle (aus Toluol). F: 127°. Schwer löslich in Ligroin, kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Benzoat des Cyclopenten-(1)-ol-(2)-ons-(3) $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\langle{}^{CO-CH_2}_{CH-CH_2}$. *B.* Durch Erwärmen von Cyclopentandion-(1.2) (Bd. VII, S. 552) mit Benzoylchlorid und Pyridin in Äther (DIECKMANN, *B.* **35**, 3210). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 72—73°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Benzoesäure-[p-menthen-(1)-on-(3)-yl-(2)]-ester (?), Benzoat des Buccocamphers, Benzoat des Diosphenols $C_{17}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\langle{}^{C(CH_3)\text{---}CH_2}_{CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]}\rangle CH_2$ (?). *B.* Durch Schütteln einer alkal. Lösung des Buccocamphers (Bd. VII, S. 566) mit Benzoylchlorid (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1167). — Kp_{11}: 218—219°.

2-Benzoyloxymethylen-menthon, Benzoat der Enolform des 2-Formyl-menthons $C_{18}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:C\langle{}^{CH(CH_3)\text{---}CH_2}_{CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]}\rangle CH_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2-Oxymethylen-menthon (Bd. VII, S. 568) in Äther mit trocknem Natriumäthylat und dann mit Benzoylchlorid (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 395). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 75—76°.

Benzoat des 3.5-Dibrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-ons-(4), Benzoat des 2.6-Dibrom-4-methyl-chinols [1]**, Benzoat des Dibromtoluchinols** $C_{14}H_{10}O_3Br_2 = {}^{CH_3}_{C_6H_5\cdot CO\cdot O}\rangle C\langle{}^{CH:CBr}_{CH:CBr}\rangle CO$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-methyl-chinol (Bd. VIII, S. 19) und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS, *B.* **35**, 463). — Krystalle (aus Amylalkohol). F: 204°. Löslich in Eisessig und Alkohol.

Benzoat des 1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-ons-(6), Benzoat des 2.4-Dimethyl-chinols [1]**, Benzoat des m-Xylochinols** $C_{15}H_{14}O_3 = {}^{CH_3}_{C_6H_5\cdot CO\cdot O}\rangle C\langle{}^{CH:C(CH_3)}_{CH=\!=CH}\rangle CO$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinol (Bd. VIII, S. 22) und Benzoylchlorid beim Schütteln mit Natronlauge (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3655). — Prismen. Triklin (HENZ bei BA., FREI, *B.* **40**, 1937 Anm. 1). F: 72,5—73,5°; sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Ligroin, leicht in kaltem Alkohol, etwas schwerer in kaltem Ligroin, fast unlöslich in Wasser (BA., BR.).

Benzoat des 1.3.5-Trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-ons-(6), Benzoat des 2.4.6-Trimethyl-chinols [1] $C_{16}H_{16}O_3 = {}^{CH_3}_{C_6H_5\cdot CO\cdot O}\rangle C\langle{}^{CH:C(CH_3)}_{CH:C(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-chinol (Bd. VIII, S. 26) und Benzoylchlorid beim Schütteln mit Natronlauge (BAMBERGER, RISING, *B.* **33**, 3640). — Prismen. F: 128,5°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Ligroin. Löst sich kirschrot in konz. Schwefelsäure.

Benzoesäure-[p-menthadien-(1.4(8))-on-(3)-yl-(2)]-ester, Benzoat des 1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexen-(1)-ol-(2)-ons-(3), Benzoat der Enolform des Isocampherchinons $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\langle{}^{C(CH_3)\text{---}CH_2}_{CO\cdot C[:C(CH_3)_2]}\rangle CH_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Isocampherchinon (Bd. VII, S. 580) in Pyridin (MANASSE, SAMUEL, *B.* **35**, 3838). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin (ZIRNGIEBL bei M., S., *B.* **35**, 3838). F: 79°.

3-[Benzoyloxymethylen]-campher, Benzoat der Enolform des 3-Formyl-camphers [2] $C_{18}H_{20}O_3$ (s. nebenstehende Formel).

$$\begin{array}{l} H_2C - C(CH_3) - CO \\ \quad\quad C(CH_3)_2 \\ H_2C - CH \text{---} C:CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$$

a) Hochschmelzende Form, „α-"Benzoat. *B.* Durch Erhitzen von Oxymethylencampher (Bd. VII, S. 591) mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, besser durch Schütteln einer Lösung von Oxymethylencampher in überschüssiger 10%iger Natronlauge mit 1½ Tln. Benzoylchlorid (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 372). — Prismen oder sechsseitige Täfelchen (aus Ligroin). Rhombisch bisphenoidisch (DE NEUFVILLE, *A.* **281**, 374; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 460). F: 119—120°; in kleinen Mengen ohne stärkere Zersetzung destillierbar; Kp: ca. 270°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, CS_2, etwas schwerer in Alkohol und Methylalkohol; $[\alpha]_D^{20}$: +140,68° (in Benzol; c = 13,506) (B., C., S.). — Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat das Natriumsalz des Oxymethylencamphers und Äthylbenzoat (B., C., S.).

b) Niedrigschmelzende Form, „β-"Benzoat. *B.* In ein auf —15° bis —20° abgekühltes Gemisch von 1 Tl. Oxymethylencampher und 5 Tln. absol. Äther trägt man

[1]) Bezifferung des Chinols s. Bd. VIII, S. 16.
[2]) Bezifferung des Camphers s. Bd. VII, S. 117.

allmählich 1 Mol.-Gew. gepulvertes Natriumäthylat ein, gibt nach 1 Stde. allmählich etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid hinzu und läßt 2 Stdn. bei — 15° stehen (B., C., S., *A.* **281**, 375). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin sphenoidisch (ARZRUNI, *A.* **281**, 376; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 460). F: 91—92°; in Alkohol, Ligroin, Benzol etwas löslicher als das α-Derivat; $[\alpha]_D^{20}$: + 161,89° (in Benzol; c = 13,614) (B., C., S.). — Geht beim Kochen der alkoh. oder methylalkoholischen Lösung mit etwas rauchender Salzsäure in die α-Form über, ebenso bei der Destillation. Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat das Natriumsalz des Oxymethylencamphers und Äthylbenzoat (B., C., S.).

2-Benzoyloxy-benzaldehyd, Benzoylsalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz des Salicylaldehyds (Bd. VIII, S. 31) und Benzoylchlorid (PERKIN, *A.* **145**, 297). Durch Schütteln einer Lösung von Salicylaldehyd in Natronlauge mit Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* **26**, 2624). — Dickes Öl. Siedet oberhalb 360°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (P.).

Benzoylsalicylal-acetamid $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CO\cdot CH_3$. *Vielleicht besitzt das Bd. VIII, S. 47 aufgeführte Benzoat $C_{16}H_{13}O_3N$ diese Konstitution.*

2-Benzoyloxy-benzaldoxim, Benzoylsalicylaldoxim $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Benzoylsalicylaldehyd in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und $NaHCO_3$ auf dem Wasserbade (BECKMANN, *B.* **26**, 2625). — Nadeln (aus Äther und Petroläther). F: 130°. — Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Benzoylsalicylsäurenitril.

2-Benzoyloxy-benzaldoximbenzyläther, Benzoylsalicylaldoximbenzyläther $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Salicylaldoximbenzyläther (Bd. VIII, S. 49) mit Benzoylchlorid oder beim Schütteln in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* **26**, 2626). — Nadeln. F: 47°.

Bis-[2-benzoyloxy-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dibenzoyloxy-benzaldazin, O.O'-Dibenzoyl-salicylaldazin $C_{28}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Salicylaldazin (Bd. VIII, S. 51) mit Benzoylchlorid im siedenden Wasserbade (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 475). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 188—189°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Polymerer 2-Benzoyloxy-thiobenzaldehyd, Polymerer Benzoyl-thiosalicylaldehyd $(C_{14}H_{10}O_2S)_x = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHS)_x$. *B.* Bei längerem Einleiten von H_2S in die Lösung von Benzoylsalicylaldehyd in absol. Alkohol (KOPP, *A.* **277**, 346). — Feinkörniger Niederschlag. F: 95—98° (Gelbfärbung). Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther-Alkohol. — Wird durch Jod teilweise in β-[Tris-benzoyl-thiosalicylaldehyd] (Syst. No. 2956) umgewandelt.

4-Benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KOPP, *A.* **277**, 350). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°. Schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol.

Bis-[4-benzoyloxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Dibenzoyloxy-benzaldazin $C_{28}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Durch Schütteln einer alkal. Lösung von Bis-[4-oxy-benzal]-hydrazin mit Benzoylchlorid (VORLÄNDER, *B.* **39**, 810). — Nadeln (aus Benzol oder Benzol + Chloroform). Schmilzt bei 227° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 290° klar wird.

Polymerer 4-Benzoyloxy-thiobenzaldehyd $(C_{14}H_{10}O_2S)_x = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHS)_x$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die 10%ige Lösung von 4-Benzoyloxy-benzaldehyd in absol. Alkohol (KOPP, *A.* **277**, 351). — Schwach rosa gefärbtes Pulver. F: 96—98°. Ziemlich löslich in Chloroform und Äthyljodid, sonst schwer löslich. — Geht beim Stehen der Lösung in Äthyljodid mit etwas Jod in β-[Tris-[4-benzoyloxy-thiobenzaldehyd]] $C_{42}H_{30}O_6S_3$ (Syst. No. 2956) über.

Benzoesäure-[4-acetyl-phenyl]-ester, 4-Benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-acetophenon und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (TANRET, *Bl.* [3] **11**, 949). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134° (T.), 132° (CHARON, ZAMANOS, *C. r.* **133**, 741). Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren von unterkühlten Schmelzen des Benzoesäure-[4-acetyl-phenyl]-esters vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1421.

Benzoesäure-benzoylcarbinester, ω-Benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylcarbinol (Bd. VIII, S. 90) und Benzoesäureanhydrid beim Erhitzen (ZINCKE, *A.* **216**, 308). — Tafeln (aus heißem verd. Alkohol). F: 117—117,5°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol.

3.5.6-Tribrom-4-benzoyloxy-o-toluylaldehyd[1]) $C_{15}H_9O_3Br_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-4-oxy-o-toluylaldehyd und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS,

[1]) Bezifferung des o-Toluylaldehyds s. Bd. VII, S. 295.

BURROWS, *B.* **32**, 3039). — Prismen (aus Eisessig). F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Benzoesäure-[4-methyl-2-chloracetyl-phenyl]-ester, ω-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon $C_{16}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 111) und Benzoylchlorid bei 160° (AUWERS, *A.* **364**, 167). — Prismen (aus Ligroin und Petroläther). F: 92°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Äther und Alkohol, wenig in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Anilin in Toluol N-Phenyl-N-[6-oxy-3-methyl-phenacyl]-benzamid (Syst. No. 1877).

4-Benzoyloxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd, 4-Benzoyloxy-mesitylenaldehyd[1] $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 115) mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 367). — Krystalle (aus Ligroin). F: 105°.

Benzoat des Cholestanonols $C_{34}H_{50}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{45}O$ s. Syst. No. 4729 c.

2-Benzoyloxy-benzalaceton, Benzoylsalicylalaceton $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-benzalaceton (Bd. VIII, S. 130) beim Schütteln in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (HARRIES, *B.* **24**, 3182). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87° bis 88°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther.

5-Brom-2-benzoyloxy-benzalaceton $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-benzalaceton mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1893). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°.

Benzoesäure-[1-formyl-naphthyl-(2)]-ester, 2-Benzoyloxy-naphthaldehyd-(1) $C_{18}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) (Bd. VIII, S. 143) mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid (HELBRONNER, *Bl.* [3] **29**, 879). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°.

Benzoesäure-[2-acetyl-naphthyl-(1)]-ester, Benzoat des 2-Acetyl-naphthols-(1) $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Acetyl-naphthol-(1) (Bd. VIII, S. 149) mit Benzoylchlorid (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1467). Aus dem trocknen Alkalisalz des 2-Acetyl-naphthols-(1) und Benzoylchlorid (HANTZSCH, *B.* **39**, 3096). — Farblose (H.) Prismen. F: 131,5°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H.).

Benzoesäure-[4-brom-2-acetyl-naphthyl-(1)]-ester $C_{19}H_{13}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_5Br \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylierung von 4-Brom-2-acetyl-naphthol-(1) (Bd. VIII, S. 150) (HANTZSCH, *B.* **39**, 3097). — Farblos. F: 133—134°.

Benzoesäure-[2-propionyl-naphthyl-(1)]-ester $C_{20}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von 2-Propionyl-naphthol-(1) (Bd. VIII, S. 152) (H., *B.* **39**, 3096). — Farblos. F: 97°.

Benzoesäure-[4-brom-2-propionyl-naphthyl-(1)]-ester $C_{20}H_{15}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_5Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von 4-Brom-2-propionyl-naphthol-(1) (H., *B.* **39**, 3097). — Farblose Nadeln. F: 126°.

3-[α-Benzoyloxy-benzal]-campher, Benzoat der Enolform des 3-Benzoyl-camphers $C_{24}H_{24}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Natriumcampher und Benzoylchlorid in Toluollösung (FORSTER, *Soc.* **79**, 991; **83**, 98). Aus enol-Benzoylcampher (Bd. VII, S. 736) und Benzoylchlorid in Pyridin (F., *Soc.* **79**, 997). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 144°; nicht flüchtig mit Dampf; sehr leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (F., *Soc.* **79**, 991). $[\alpha]_D^{22}$: +189,7° (1,0016 g in 25 ccm Chloroform) (F., *Soc.* **79**, 992). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure ein Gemenge von keto- und enol-3-Benzoyl-campher (Bd. VII, S. 736) (F., *Soc.* **79**, 993). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Benzanilid und enol-Benzoylcampher, mit Phenylhydrazin Benzoylphenylhydrazin und enol-Benzoylcampher (F., *Soc.* **79**, 992). Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (F., *Soc.* **79**, 992).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{———}C:C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5 \end{array}$$

2-Benzoyloxy-benzophenon $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 155) nach SCHOTTEN-BAUMANN (COHN, *M.* **17**, 107). — Öl.

4-Benzoyloxy-benzophenon $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 158) mit Benzoylchlorid (DOEBNER, STACKMANN, *B.* **10**, 1970; D., *A.* **210**, 251). Aus Phenylbenzoat und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 180° in Gegenwart von $ZnCl_2$ (D., ST.; D., *A.* **210**, 249). Aus Phenylbenzoat und Benzotrichlorid in Gegenwart von Zinkoxyd (D., ST.). Beim Erhitzen von Phenol mit 2 Mol.-

[1]) Bezifferung des Mesitylenaldehyds s. Bd. VII, S. 312.

Gew. Benzoylchlorid in Gegenwart von etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1245). — Blättchen (aus Alkohol, Äther oder Äther-Alkohol). F: 112,5° (G., M.; D., *A.* **210**, 251). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, reichlich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol (D.). — Bei der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung an einer Bleikathode wurde 4-Benzoyloxy-benzhydrol erhalten (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 785).

Benzoesäure-desylester, Benzoat des Benzoins, Benzoylbenzoin $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und Benzoylchlorid beim Erhitzen (ZININ, *A.* **104**, 116). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 124—125° (W.), 125° (Z.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in 6 Tln. kochendem 80%igem Alkohol, leicht in Äther (Z.). — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Benzoesäure und Benzilsäure (Z.).

Verbindung $C_{21}H_{15}O_5N = C_{21}H_{15}O_3(NO_2)$[1]. *B.* Beim Auflösen von 1 Tl. Benzoat des Benzoins in $1^1/_2$ Tln. oder mehr Salpetersäure (D: 1,51), neben einem öligen Produkt (ZININ, *A.* **104**, 119). — Schuppen (aus Alkohol). F: 137°. Löslich in 12 Tln. kochenden Alkohols.

Oxim des Benzoylbenzoins $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylbenzoin, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat beim Kochen in wäßr.-alkoh. Lösung (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 453). — Büschel (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

6-Benzoyloxy-3-methyl-benzophenon $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem trocknen Alkalisalz des 6-Oxy-3-methyl-benzophenons (Bd. VIII, S. 177) und Benzoylchlorid (HANTZSCH, *B.* **39**, 3095). — Farblose Nadeln. F: 86°.

2′-Benzoyloxy-4-methyl-benzophenon $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2′-Oxy-4-methyl-benzophenon (Bd. VIII, S. 178) durch Schütteln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2813). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

x-Benzoyloxy-x-methyl-benzophenon, Benzoesäure-[x-benzoyl-o-tolyl]-ester (vgl. Bd. VIII, S. 178, No. 8) $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoesäure-o-tolylester mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Chlorzink auf 130° (BARTOLOTTI, *G.* **30** II, 230). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 99,5°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

x-Benzoyloxy-x-methyl-benzophenon, Benzoesäure-[x-benzoyl-m-tolyl]-ester (vgl. Bd. VIII, S. 179, No. 9) $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Benzoesäure-m-tolylester und Benzoylchlorid in Gegenwart von Chlorzink im Paraffinbade auf 130° (BARTOLOTTI, *G.* **30** II, 225). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104—105°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

x-Benzoyloxy-x.x-dimethyl-benzophenon, Benzoesäure-[3.4-dimethyl-x-benzoyl-phenyl]-ester $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[3.4-dimethyl-phenyl]-ester und Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 110°; man verseift und behandelt das x-Benzoyl-asymm.-o-xylenol (Bd. VIII, S. 183) mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (BARTOLOTTI, LINARI, *G.* **32** I, 500). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. Löslich in den üblichen Solvenzien. — Leicht verseifbar.

Benzoat des 4.4′-Dimethyl-benzoins[2]**, Benzoat des p-Toluoins** $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH[C_6H_4(CH_3)]\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluoin (Bd. VIII, S. 186) und Benzoylchlorid (STIERLIN, *B.* **22**, 381). — F: 119°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Benzoyloxy-fluorenon $C_{20}H_{12}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3 \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Durch Schütteln von 1-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188), gelöst in Kalilauge, mit Benzoylchlorid (HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 451). — Gelbe Nadeln. F: 128—129°.

3-Benzoyloxy-fluorenon $C_{20}H_{12}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3 \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Aus 3-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188) und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (ERRERA, LA SPADA, *G.* **35** II, 547). — Gelbe Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 150°.

ω-[2-Benzoyloxy-benzal]-acetophenon, 2-Benzoyloxy-chalkon[3] $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-chalkon (Bd. VIII, S. 191) und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (HARRIES, BUSSE, *B.* **29**, 379). — Krystalle. F: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigt FRANCIS (*Soc.* **111**, 1040, 1043), daß die Verbindung das Benzoat des 4′-Nitro-benzoins $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist.

[2]) Bezifferung des Benzoins s. Bd. VIII, S. 166.

[3]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

ω-[α-Benzoyloxy-benzal]-acetophenon, β-Benzoyloxy-chalkon[1] $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) mit Pyridin und Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (CLAISEN, HAASE, *B.* **36**, 3679). — Schwefelgelbe Blättchen und Täfelchen (aus wenig heißem Alkohol). F: 108—109°. Unlöslich in verd. Alkalien. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. — Zerfällt beim Erhitzen auf 230—240° in Benzoesäure und eine Verbindung $(C_{15}H_{10}O)_x$ (s. u.).

Verbindung $(C_{15}H_{10}O)_x$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des β-Benzoyloxy-chalkons auf 230—240° (C., H., *B.* **36**, 3679). — Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei 225—230°.

2-[2-Benzoyloxy-benzal]-indanon-(1), 2-[2-Benzoyloxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{23}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Aus 2-[2-Oxy-benzal]-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 199) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1088). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 149°.

Benzoesäure-[diphenyl-benzoyl-carbin]-ester, α-Benzoyloxy-β-oxo-α.α.β-triphenyl-äthan, Benzoat des ms-Phenyl-benzoins (vgl. Bd. VIII, S. 211) $C_{27}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim 24-stdg. Erhitzen von ω-Brom-ω.ω-diphenyl-acetophenon (Bd. VII, S. 523) mit benzoesaurem Silber im Rohr auf 200° (GARDEUR, *Bull. Acad. roy. Belg.* [3] **34**, 79; *C.* **1897** II, 661). — Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 169°.

α-Benzoyloxy-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan $C_{29}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Oxy-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan (Bd. VIII, S. 214) und Benzoylchlorid in Pyridin (GOLDSCHMIEDT, SPITZAUER, *M.* **24**, 723). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 147—149°.

10-[10-Benzoyloxy-anthranyl-(9)-methylen]-anthron-(9), Benzoat der Enolform des 10.10'-Methenyl-dianthrons-(9.9') $C_{36}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\overset{C_6H_4}{\frown}C\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CO$ (die beiden C durch zwei C_6H_4 verbunden). *B.* Aus 10.10'-Methenyl-dianthron-(9.9') (Bd. VII, S. 848) und Benzoylchlorid in Pyridin (PADOVA, *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 412). — Orangegelbe Prismen (aus Xylol). F: 216° bis 218°. Löst sich in Xylol mit stark grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

α-Acetoxy-γ-benzoyloxy-β-oxo-butan $C_{13}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-γ-benzoyloxy-β-oxo-butan (S. 149) durch wasserfreies Kaliumacetat in Methylalkohol (DIELS, STEPHAN, *B.* **42**, 1791). — Nadeln (aus Petroläther). F: 54,5°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser.

3(?)-Benzoat des 1¹.1¹-Dichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexandiol-(3.4)-ons-(2) $C_{16}H_{18}O_4Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CH_3)\quad CH_2}{CO\cdot C(CH_3)(CHCl_2)}>CH_2$ (?). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 1¹.1¹-Dichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexandiol-(3.4)-on-(2) (Bd. VIII, S. 225) in Pyridin (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1812). — Flache Nadeln und Blättchen (aus 50%iger Essigsäure oder aus Benzol + Ligroin). F: 182—183°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol.

α-Oxy-ε-benzoyloxy-γ-oxo-α.δ-pentadien bezw. **α-Benzoyloxy-γ.ε-dioxo-α-amylen** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus α-Methoxy-ε-benzoyloxy-γ-oxo-α.δ-pentadien (s. u.) in mit Wasser verd. Aceton durch 1—2 Tropfen Salzsäure (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **38**, 1467). — Krystallblätter (aus Gasolin). F: 80,5—81°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Essigester; leicht in Soda. Gibt mit Eisenchlorid tiefrote Färbung. — Gibt beim Erwärmen auf die Schmelztemperatur oder beim Kochen mit Ligroin Pyron und Benzoesäure. Beim Kochen mit Wasser wird Benzoesäure abgespalten. — $Cu(C_{12}H_9O_4)_2$. Hellzeisiggrüne Prismen (aus Essigester). Zersetzt sich gegen 200°; unlöslich in verd. Essigsäure, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform (W., P.).

α-Methoxy-ε-benzoyloxy-γ-oxo-α.δ-pentadien $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Bis-oxymethylen-aceton-monomethyläthers (Bd. I, S. 854) in Äther und molekularen Mengen Benzoylchlorid (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **37**, 3749; **38**, 1467). — Schmilzt, aus Äther krystallisiert, bei 98,5—99°, aus Benzol oder Alkohol krystallisiert, bei 93—94° (W., P., *B.* **38**, 1467). Leicht löslich in Alkohol.

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

Äther, CS_2, ziemlich schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (W., P., *B.* **37**, 3749). — Wird von äther. HCl in Pyron übergeführt (W., P., *B.* **38**, 1471). Löst sich in heißer Natronlauge mit rotgelber Farbe unter Zersetzung (W., P., *B.* **37**, 3749).

α.ε-Dibenzoyloxy-γ-oxo-α.δ-pentadien $C_{19}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt Pyron mit wäßr. Alkalien bei 0° und gibt dann Benzoylchlorid hinzu (W., P., *B.* **38**, 1469). Aus α-Oxy-ε-benzoyloxy-γ-oxo-α.δ-pentadien (S. 154) durch Benzoylieren in alkal. Lösung (W., P.). — Farblose Spieße (aus Alkohol). F: 111,5° bis 112°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Gasolin. — Beim Überhitzen entstehen Pyron, Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid.

Benzoyloxymethylen-acetylaceton, Benzoat der Enolform des Formyl-acetylacetons $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Oxymethylen-acetylaceton (Bd. I, S. 808) und Benzoylchlorid in Pyridin (CLAISEN, *A.* **297**, 64). — Prismen und Tafeln (aus Äther). F: 71°. Schwer löslich in kaltem Äther.

4-Methoxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd, 3-Benzoat des Protocatechualdehyd-4-methyläthers[1]**, Benzoat des Isovanillins** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus Isovanillin (Bd. VIII, S. 254) und Benzoylchlorid in verd. Alkali (PSCHORR, STÖHRER, *B.* **35**, 4398). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 75° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Nitrieren das Benzoat des 5-Nitro-isovanillins.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd, 4-Benzoat des Protocatechualdehyd-3-methyläthers[1]**, Benzoat des Vanillins** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (WÖRNER, *B.* **29**, 144; POPOVICI, *B.* **40**, 3505). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 75° (W.), 78° (P.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther (W.). — Beim Lösen in kalter rauchender Salpetersäure entsteht das Benzoat des 2-Nitro-vanillins (P.). Gibt mit Methylmagnesiumjodid das Benzoat des Apocynols (S. 142) (FINNEMORE, *Soc.* **93**, 1521).

3.4-Dibenzoyloxy-benzaldehyd, Dibenzoat des Protocatechualdehyds $C_{21}H_{14}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (HAYDUCK, *B.* **36**, 2930). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 98°. — Liefert mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) das Bis-3-nitro-benzoat des Protocatechualdehyds.

2-Nitro-3-methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd, 4-Benzoat des 2-Nitro-protocatechualdehyd-3-methyläthers[1]**, Benzoat des 2-Nitro-vanillins**[2] $C_{15}H_{11}O_6N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus dem Benzoat des Vanillins und rauchender Salpetersäure bei 0° bis −10° (POPOVICI, *B.* **40**, 3506). Aus 2-Nitro-vanillin (Bd. VIII, S. 261) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (P.). — Farblose Prismen (aus Eisessig). F: 97°. Löslich in 5 Tln. Eisessig, leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

5-Nitro-4-methoxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd, 3-Benzoat des 5-Nitro-protocatechualdehyd-4-methyläthers[1]**, Benzoat des 5-Nitro-isovanillins**[3] $C_{15}H_{11}O_6N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Eintragen des Benzoats des Isovanillins in eisgekühlte rauchende Salpetersäure (PSCHORR, STÖHRER, *B.* **35**, 4398). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2.4-Dibenzoyloxy-acetophenon, Dibenzoat des Resacetophenons $C_{22}H_{16}O_5 = (C_6H_5.CO.O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Resacetophenon (Bd. VIII, S. 266) mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid ca. 1 Stde. auf dem Dampfbade und dann 15 Minuten im Ölbade auf 170—180° (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **29**, 80). — Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser (T., K., *Am. Soc.* **29**, 80). — Gibt mit Phenylhydrazin in heißem Alkohol das Phenylhydrazon des Resacetophenon-4-benzoats (T., K., *Am. Soc.* **30**, 848).

2.5-Dibenzoyloxy-acetophenon, Dibenzoat des Chinacetophenons $C_{22}H_{16}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Chinacetophenon (Bd. VIII, S. 271) und Benzoylchlorid (KLINGER, KOLVENBACH, *B.* **31**, 1216). — Prismen (aus Alkohol-Benzol). F: 113°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol. — Das Phenylhydrazon bildet strohgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 148°.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-acetophenon, Benzoat des Acetovanillons, Benzoat des Apocynins $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetovanillon (Bd. VIII, S. 272) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (NEITZEL, *B.* **24**, 2866; FINNEMORE, *Soc.* **93**, 1515). Bei der Oxydation des Benzoats des Apocynols (S. 142) mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (F., *Soc.* **93**, 1523). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106° (N.), 106° (korr.) (F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (N.).

---

[1]) Bezifferung des Protocatechualdehyds s. Bd. VIII, S. 246.
[2]) Bezifferung des Vanillins s. Bd. VIII, S. 247.
[3]) Bezifferung des Isovanillins s. Bd. VIII, S. 254.

3-Brom-4-methoxy-α-benzoyloxy-propiophenon $C_{17}H_{15}O_4Br = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.α-Dibrom-4-methoxy-propiophenon (Bd. VIII, S. 104) und benzoesaurem Kalium (HOERING, *B.* **37**, 1548). — F: 116°.

2.5-Dibenzoyloxy-isovalerophenon $C_{25}H_{22}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-isovalerophenon (Bd. VIII, S. 285) und Benzoylchlorid (KLINGER, STANDKE, *B.* **24**, 1345). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°.

Benzoat der Enolform des Diacetyl-benzoyl-methans, Benzoat der Enolform des Acetyl-benzoyl-acetons (vgl. Bd. VII, S. 865) $C_{19}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \\ \| \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \\ \| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$.

a) Hochschmelzende Form, α-Form. *B.* Beim Erhitzen der niedrigschmelzenden Form (s. u.) auf dem Wasserbade oder auf 120° (CLAISEN, *A.* **291**, 108). Bei mehrstündigem Stehen von 10 g Diacetylbenzoylmethan, gelöst in 200 ccm Essigester, mit 28 g K_2CO_3 und 14 g Benzoylchlorid (CL., *A.* **291**, 98). Entsteht in geringer Menge neben der niedrigschmelzenden Form beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Diacetylbenzoylmethan in Pyridin (CL., *A.* **291**, 106). Neben Diacetylbenzoylmethan (Bd. VII, S. 865) aus Natriumacetylaceton (NEF, *A.* **277**, 69) oder Kaliumacetylaceton (CL., *A.* **277**, 202) und Benzoylchlorid in Äther. Aus Kupferacetylaceton und Benzoylchlorid (NEF). — *Darst.* Man erwärmt 50 g Acetylaceton, gelöst in 800 ccm Äther, 20 Minuten auf dem Wasserbad mit 210 g gepulverter Pottasche, gibt bei 0° im Laufe von 2 Stdn. 140 g Benzoylchlorid hinzu, läßt dann 6 Stdn. in Eis und 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt mit noch 70 g Benzoylchlorid und kocht einige Stunden auf dem Wasserbade (CL., *A.* **291**, 98). — Nadeln (aus Äther oder 80%igem Alkohol). F: 102—103° (CL., *A.* **277**, 203), 103° (NEF). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (NEF). Unlöslich in Kalilauge (Trennung von Diacetylbenzoylmethan) (NEF; CL., *A.* **277**, 202). — Gibt in äther. Lösung mit Anilin die Verbindung $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604) (CL., *A.* **291**, 98).

b) Niedrigschmelzende Form, β-Form. *B.* Entsteht neben wenig der hochschmelzenden Form, wenn man unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Diacetylbenzoylmethan in reinem Pyridin einträgt; nach 1/2 Stde. versetzt man mit Äther und Wasser, bis alles gelöst ist, und fällt die mit Wasser gewaschene und dann mit $CaCl_2$ entwässerte äther. Schicht unter Abkühlen mit Ligroin; zur Trennung von der hochschmelzenden Form behandelt man den ausgeschiedenen Niederschlag mit Äther, in welchem die niedrigschmelzende Form leichter löslich ist (CLAISEN, *A.* **291**, 106). — Prismen (aus Ligroin). F: 66—67°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Benzol und warmem Ligroin; ist viel löslicher als die α-Form. — Geht beim Erhitzen auf dem Wasserbade oder bei 120° allmählich in die hochschmelzende Form über.

2.4-Dibenzoyloxy-benzophenon $C_{27}H_{18}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 312) und Benzoylchlorid beim Erhitzen (DÖBNER, *A.* **210**, 258) oder nach SCHOTTEN-BAUMANN (KOMAROWSKY, v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1998). — Prismen (aus Eisessig-Alkohol). F: 141° (D.; KOM., v. KOST.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig (D.).

2.5-Dibenzoyloxy-benzophenon $C_{27}H_{18}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 312) und Benzoylchlorid (KLINGER, STANDKE, *B.* **24**, 1343). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther und Benzol.

2.2'-Dibenzoyloxy-benzophenon $C_{27}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.2'-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 313) mit Benzoylchlorid (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 288). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 104°.

3-Methoxy-4-benzoyloxy- oder 4-Methoxy-3-benzoyloxy-benzophenon $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 12 g des Benzoats des Guajacols (S. 130) mit 7,8 g Benzoylchlorid und 10 g $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (BARTOLOTTI, *G.* **26** II, 434). — Krystalle. F: 95,5—96,5°.

3.4-Dibenzoyloxy-benzophenon $C_{27}H_{18}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Dibenzoat des Brenzcatechins (S. 130) und Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 120° (DÖBNER, *A.* **210**, 261). — Krystalle (aus Äther-Alkohol). F: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3.3'-Dibenzoyloxy-benzophenon $C_{27}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3'-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 316) mit Benzoylchlorid auf ca. 200° (STAEDEL, *A.* **218**, 357). — Blättchen (aus Alkohol). F: 101—102°.

4.4'-Dibenzoyloxy-benzophenon $C_{27}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Dibenzoyloxy-diphenylmethan (S. 136) mit CrO_3 in Eisessig-Lösung (STAEDEL, GAIL, *A.* **194**, 334). Beim Erhitzen von 4.4'-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 316) mit Benzoylchlorid (ST., *A.* **218**, 355). — Blättchen (aus Alkohol). F: 181—182°; sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, etwas mehr in Eisessig und heißem Benzol (ST., G.; ST.). Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren unterkühlter Schmelzen des 4.4'-Dibenzoyloxy-benzophenons vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1421.

Dibenzoat des x-Methyl-4-benzoyl-resorcins (vgl. Bd. VIII, S. 323) $C_{28}H_{20}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von x-Methyl-4-benzoyl-resorcin (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2306 Anm.). — Nadeln. F: 149°.

Benzoat des eso-Benzoyl-kreosols (vgl. Bd. VIII, S. 323) $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzoat des Kreosols (S. 133) und Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ (BARTOLOTTI, *G.* **28** II, 284). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95—96°.

4.4'-Dibenzoyloxy-chalkon[1] $C_{29}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren unterkühlter Schmelzen des 4.4'-Dibenzoyloxy-chalkons vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1421.

2-Benzoyloxy-phenanthrenchinon $C_{21}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_7(:O)_2$. *B.* Aus 2-Benzoyloxy-phenanthren (S. 127) durch Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung bei Wasserbadwärme (WERNER, *A.* **322**, 162). Aus 2-Oxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 346) beim Schütteln mit Benzoylchlorid und 10%iger Kalilauge (W.). — Rote, beim Trocknen stellenweise hellgelb werdende Nadeln (aus Benzol). F: 240—242°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol.

3-Benzoyloxy-phenanthrenchinon $C_{21}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_7(:O)_2$. *B.* Aus 3-Benzoyloxy-phenanthren (S. 127) durch Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung (WERNER, *A.* **322**, 143). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 224—226°. Löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

Bis-[2-benzoyloxy-styryl]-keton, Bis-[2-benzoyloxy-benzal]-aceton $C_{31}H_{22}O_5 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-styryl]-keton (Bd. VIII, S. 352) und Benzoylchlorid (FABINYI, SZÉKI, *B.* **40**, 3461). — Gelblichweiße Krystalle. F: 135°.

Bis-[5-brom-2-benzoyloxy-benzal]-aceton $C_{31}H_{20}O_5Br_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 221° (Zers.) (F., S., *B.* **40**, 3460).

Bis-[3-nitro-2-benzoyloxy-benzal]-aceton $C_{31}H_{20}O_9N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 235—238° (Zers.) (F., S., *B.* **40**, 3456).

Benzoat der Enolform des α.α-Dibenzoyl-acetons $C_{24}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3):C(CO \cdot C_6H_5)_2$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht beim 2-tägigen Stehen von 16,2 g Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) in 100 ccm Äther mit 28 g Benzoylchlorid und 28 g trocknem K_2CO_3 (CLAISEN, *A.* **291**, 100). Man kocht die α-Form des α.α-Dibenzoylacetons (Bd. VII, S. 872) in Äther einige Zeit mit 2 Mol.-Gew. K_2CO_3 und gibt allmählich unter Erwärmen auf dem Wasserbade 2 Mol-Gew. Benzoylchlorid hinzu (CL., *A.* **291**, 100). — Prismen und Täfelchen (aus heißem Alkohol). F: 87—88°. — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge in Benzoesäure und α.α-Dibenzoyl-aceton. Mit Anilin entsteht das Anilinderivat des α.α-Dibenzoyl-acetons $C_{23}H_{19}O_2N$ (Syst. No. 1604).

3-Benzoyloxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) bezw. **4-Benzoyloxy-3-phenyl-naphthochinon-(1.2)** $C_{23}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_4(C_6H_5)(:O)_2$. *B.* Durch Benzoylieren von 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 356) (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 34). — Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

1.3-Bis-[2-benzoyloxy-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{33}H_{24}O_5 =$
$H_2C \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)$
$H_2C \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ $>CO$. *B.* Durch Schütteln der alkalischen Lösung des Natriumsalzes des 1.3-Bis-[2-oxy-benzal]-cyclopentanons-(2) (Bd. VIII, S. 359) mit Benzoylchlorid (MENTZEL, *B.* **36**, 1503). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 179°.

1.3-Bis-[4-benzoyloxy-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{33}H_{24}O_5 =$
$H_2C \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)$
$H_2C \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ $>CO$. *B.* Durch Benzoylieren des 1.3-Bis-[4-oxy-benzal]-cyclopentanons-(2) (Bd. VIII, S. 359) (M, *B.* **36**, 1503). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 229°.

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

Benzoat der Enolform des Bindons $C_{25}H_{14}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C<{C_6H_4 \atop CH}>C:C<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von Bindon (Bd. VII, S. 876) mit Benzoylchlorid (HOYER, *B.* **34**, 3273). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 210—214° (Zers.).

Benzoat der Enolform des Tribenzoylmethans $C_{29}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)$: $C(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man löst die β-Form des Tribenzoylmethans (Bd. VII, S. 877) in 12 Tln. Essigester und kocht $^1/_2$ Stde. lang mit 2 Mol.-Gew. trocknem K_2CO_3, versetzt dann mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und erwärmt (CLAISEN, *A.* **291**, 103). Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Acetophenon und Benzoylchlorid in Äther (FREER, LACHMANN, *Am.* **19**, 886). — Tafeln (aus warmem Essigester + Ligroin). F: 121—122°; leicht löslich in Chloroform, warmem Benzol, Essigester und Schwefelkohlenstoff, mäßig in kaltem Alkohol (CL.). — Mit Anilin entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1604) (CL.).

8-Methoxy-3-benzoyloxy-2-oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen $C_{32}H_{22}O_4$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Durch Schütteln von 3-Oxy-8-methoxy-2-oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen (Bd. VIII, S. 372) in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (BESCHKE, *A.* **369**, 200). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233°.

CO $C(C_6H_5)_2$
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot$ ... $\cdot O\cdot CH_3$

α.ε-Dibenzoyloxy-γ-oxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-pentan $C_{43}H_{34}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.ε-Dioxy-γ-oxo-α.β.δ.ε-tetra-phenyl-pentan (Bd. VIII, S. 373) und Benzoylchlorid in Pyridin (GOLDSCHMIEDT, SPITZAUER, *M.* **24**, 722). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 136°.

ms.ms-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-anthron $C_{40}H_{26}O_5$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2C<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CO$. *B.* Aus ms.ms-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthron (Bd. VIII, S. 373) und Benzoylchlorid in Pyridin (SCHARWIN, KUSNEZOW, *B.* **36**, 2022). — Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 224—225°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig.

Benzoat des Tetramethyliretols $C_{18}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C<{C(O\cdot CH_3)\cdot CO \atop C(CH_3)_2 — CO}>C<{CH_3 \atop CH_3}$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die alkoh. Lösung des Tetramethyliretolnatriums (Bd. VIII, S. 375) (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2032). — Blättchen (aus Alkohol). F: 84°.

2.5-Dibenzoyloxy-benzochinon-(1.4), 2.5-Dibenzoyloxy-chinon $C_{20}H_{12}O_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C<{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}>C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 377) und Benzoylchlorid beim Erhitzen (KNOEVENAGEL, BÜCKEL, *B.* **34**, 3996). — Gelbe Blättchen (aus Essigsäure). F: 174°. Löslich in siedendem Eisessig, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

Dibenzoat des 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetals $C_{24}H_{22}O_8Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot (CH_3\cdot O)C<{CCl:C(O\cdot CH_3) \atop C(O\cdot CH_3):CCl}>C(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalze des 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetals (Bd. VIII, S. 381), verteilt in wenig Methylalkohol, und Benzoylchlorid (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 643). — Tafeln und anscheinend rhombische Krystalle (aus Alkohol + $CHCl_3$). F: 193°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Eisessig, leicht in $CHCl_3$. — Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht die Verbindung $C_{22}H_{16}O_7Cl_2$ (J., G.). Liefert durch Einw. von Isoamylamin 3.6-Dichlor-2.5-bis-isoamylamino-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (JACKSON, TORREY, *B.* **30**, 531).

Verbindung $C_{22}H_{16}O_7Cl_2$. (Das Mol.-Gew. ist nach der Siedemethode in Benzol bestimmt, J., T., *Am.* **20**, 406.) Zur Konstitution vgl. JACKSON, TORREY, *B.* **30**, 527; *Am.* **20**, 397. — *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen des Dibenzoates $C_{24}H_{22}O_8Cl_2$ (s. o.) mit Schwefelsäure (D: 1,44) (J., GRINDLEY, *Am.* **17**, 643). — Prismen (aus Alkohol + $CHCl_3$). F: 205—206°. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol und CS_2, leicht in $CHCl_3$ (J., G.). — Gibt mit Natronlauge chloranilsaures Natrium, mit Natriummethylat 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetal (Bd. VIII, S. 381) (J., T., *Am.* **20**, 407). Einw. von Natriumäthylat: J., T., *Am.* **20**, 409. Gibt, mit Isoamylamin behandelt, das Isoamylaminsalz des 3.6-Dichlor-2-oxy-5-isoamylamino-benzochinons-(1.4) (Syst. No. 1878) (J., T., *Am.* **20**, 410). Wird von Hydroxylamin nicht verändert (J., T., *Am.* **20**, 420).

Dibenzoat des 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoäthylacetals $C_{28}H_{30}O_8Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot(C_2H_5\cdot O)C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot C_2H_5)}{C(O\cdot C_2H_5):CCl}\!>\!C(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g des Natriumsalzes des 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoäthylacetals (Bd. VIII, S. 381), verteilt in wenig Alkohol, mit 7,6 g Benzoylchlorid (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 637). — Prismen (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Beständig gegen Alkalien. — Wird von Zinkstaub und Eisessig nicht verändert. Beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,4) entsteht die Verbindung $C_{24}H_{20}O_7Cl_2$.

Verbindung $C_{24}H_{20}O_7Cl_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen des Dibenzoates $C_{28}H_{30}O_8Cl_2$ (s. o.) mit Schwefelsäure (D: 1,44) (J., G., *Am.* **17**, 639). — Prismen (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Äther. Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht eine bei 164° schmelzende Verbindung $C_{22}H_{16}O_6Cl_2$ (?).

3.6-Dibenzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dibenzoyloxy-thymochinon[1] $C_{24}H_{20}O_6$ $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{---}\,\text{---}C(CH_3)}{C[CH(CH_3)_2]\cdot CO}\!>\!C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.6-Dioxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 399) durch Benzoylieren (ZINCKE, *B.* **14**, 95). — Gelbliche Prismen oder Nadeln. F: 163°.

3.6-Dibenzoyloxy-2.5-diäthyl-benzochinon-(1.4) $C_{24}H_{20}O_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(C_2H_5)}{C(C_2H_5)\cdot CO}\!>\!C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verschmelzen von 3.6-Dioxy-2.5-diäthyl-benzochinon-(1.4) mit Benzoesäureanhydrid (FICHTER, WILLMANN, *B.* **37**, 2386). — Blaßgelbe Flitter (aus Benzol). F: 201°.

Dibenzoat des 2-Methyl-4-butyryl-phloroglucin-1-methyläthers, Dibenzoat des Aspidinols $C_{26}H_{24}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von 1 g Aspidinol (Bd. VIII, S. 400), gelöst in 25 ccm 15%iger Natronlauge, mit 4 ccm Benzoylchlorid (BOEHM, *A.* **318**, 249). — Prismen (aus Alkohol). F: 108—109°. Unlöslich in Alkalien.

CH_3
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot$ ⬡ $\cdot O\cdot CH_3$
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot$
$C_6H_5\cdot CO\cdot O$

3.6-Dibenzoyloxy-2.5-diisopropyl-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{24}O_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C[CH(CH_3)_2]}{C[CH(CH_3)_2]\cdot CO}\!>\!C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.6-Dioxy-2.5-diisopropyl-benzochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 400) beim Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (FICHTER, *A.* **361**, 379). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 220°.

4.6-Dibenzoyloxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-benzol, Dibenzoat des 4.6-Diaceto-resorcins $C_{24}H_{18}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resodiacetophenon (Bd. VIII, S. 404) in Pyridin mit Benzoylchlorid (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 853). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119°. Löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, Eisessig.

2.5- oder 2.8-Dibenzoyloxy-naphthochinon-(1.4) bezw. **4.5- oder 4.8-Dibenzoyloxy-naphthochinon-(1.2), Dibenzoat des Oxyjuglons** $C_{24}H_{14}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_4O_2$. *B.* Aus Oxyjuglonnatrium (Bd. VIII, S. 412) und Benzoylchlorid (MYLIUS, *B.* **18**, 472). — Krystallkörner (aus Alkohol oder Eisessig). F: 169—170°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

3.4-Dimethoxy-2-benzoyloxy-benzophenon $C_{22}H_{18}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 418) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BARTOLOTTI, *G.* **27** II, 20). — Krystalle (aus Essigester). F: 111°.

2-Oxy-4-methoxy-6-benzoyloxy-benzophenon, Monobenzoat des Cotoins $C_{21}H_{16}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)(OH)C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cotoin (Bd. VIII, S. 419) und (2 Mol.-Gew.) Benzoesäureanhydrid bei 85°, neben dem Dibenzoat des Cotoins (s. u.) (HESSE, *A.* **282**, 193). — Farblose Prismen (aus Ligroin). F: 110—112°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Äther und Eisessig. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine braunrote Färbung.

2.4-Dimethoxy-6-benzoyloxy-benzophenon (Benzoat des „Hydrocotoins", Benzoat des „Benzocotoins") $C_{22}H_{18}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus „Hydrocotoin" (Bd. VIII, S. 419) und Benzoesäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* **282**, 195). Man behandelt das Benzoat des Phloroglucindimethyläthers in Benzollösung mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ (POLLAK, *M.* **18**, 739). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (H.), 117—118° (P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[1]) Bezifferung des Thymochinons s. Bd. VII, S. 662.

4-Methoxy-2.6-dibenzoyloxy-benzophenon, Dibenzoat des Cotoins $C_{28}H_{20}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2(CH_3\cdot O)C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cotoin und Benzoesäureanhydrid (neben dem Dibenzoat des Cotoins) oder aus Cotoin mit Benzoylchlorid bei 85° (HESSE, *A.* **282**, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°. Schwer löslich in Äther.

1-Benzoyloxy-4.3'.6'-trioxo-2.3.5.6.2'.4'.5'-heptamethyl-diphenylmethan-tetrahydrid-(1.4.3'.6'), Benzoat des Didurochinons $C_{27}H_{28}O_5 = CH_3\cdot C{<}^{C(CH_3)\cdot CO}_{CO\cdot C(CH_3)}{>}C\cdot CH_2\cdot (C_6H_5\cdot CO\cdot O)C{<}^{C(CH_3):C(CH_3)}_{C(CH_3):C(CH_3)}{>}CO$. *B.* Durch Eintragen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Didurochinon (Bd. VIII, S. 427) in methylalkoholischem Kali (RÜGHEIMER, HANKEL, *B.* **29**, 2183). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140—142°.

1.2-Dibenzoyloxy-anthrachinon, Dibenzoat des Alizarins $C_{28}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Alizarin (Bd. VIII, S. 439) und Benzoylchlorid bei 190° (SCHÜTZENBERGER, Traité des matières colorantes, Bd. II [Paris 1867], S. 116). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

4-Nitro-1.2-dibenzoyloxy-anthrachinon, Dibenzoat des 4-Nitro-alizarins $C_{28}H_{15}O_8N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Eintragen von Alizarindibenzoat in ein auf ca. 0° erhaltenes Gemisch von Salpetersäure (43° Bé) und konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 66811; *Frdl.* **3**, 261). — Nadeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol.

Monobenzoat des 1.6-Dioxy-anthrachinons $C_{21}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. *B.* Aus rohem 1.6-Dioxy-anthrachinon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WEDEKIND & Co., D. R. P. 202398; *Frdl.* **9**, 672). — Krystalle (aus Benzol). F: 198°.

1.6-Dibenzoyloxy-anthrachinon $C_{28}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.6-Dioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 457) durch Benzoylieren (WEDEKIND & Co., D. R. P. 202398; *C.* **1908** II, 1476). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208—209° (W. & Co.), 209—211° (FROBENIUS, HEPP, *B.* **40**, 1049).

2.4.5.7-Tetranitro-1.8-dibenzoyloxy-anthrachinon, Dibenzoat des 2.4.5.7-Tetranitro-chrysazins, Dibenzoat der Chrysamminsäure $C_{28}H_{12}O_{14}N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chrysamminsäure (Bd. VIII, S. 461) und Benzoylchlorid (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* **142**, 90). — Gelbe Prismen. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2.6-Dibenzoyloxy-anthrachinon, Dibenzoat der Anthraflavinsäure $C_{28}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Anthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 463) mit Benzoylchlorid (PERKIN, *Soc.* **26**, 22; *J.* **1873**, 499). — Nadeln (aus Eisessig). F: 275°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenanthrenchinon (vgl. Bd. VIII, S. 467) $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_6(O\cdot CH_3)(:O)_2$. Zur Konstitution vgl. VONGERICHTEN, *B.* **33**, 354; PSCHORR, *B.* **33**, 1813; **35**, 4412. — *B.* Man behandelt Morphenolmethyläther (Syst. No. 2390) mit Natrium und Alkohol, schüttelt den erhaltenen rohen Morpholmethyläther (Bd. VI, S. 1034) in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid und oxydiert das — nicht rein isolierte — 3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenanthren mit CrO_3 in Eisessig (V., *B.* **31**, 3201). — Nadeln. F: 228° (V.). — Liefert beim Übergießen mit methylalkoholischer Natronlauge eine grünblaue Lösung und eine Abscheidung blauer Krystalle; auf Zusatz von Säure fallen tiefrote Flocken aus (V.).

4.5-Dibenzoyloxy-phenanthrenchinon $C_{28}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_6(:O)_2$. *B.* Aus 4.5-Dioxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 468) und Benzoylchlorid und Natronlauge (J. SCHMIDT, KAEMPF, *B.* **36**, 3752). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: ca. 170°.

1.8 oder 4.5-Dibenzoyloxy-2-methyl-anthrachinon, Dibenzoat der Chrysophansäure $C_{29}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chrysophansäure (Bd. VIII, S. 470) mit Benzoylchlorid (DE LA RUE, H. MÜLLER, *Z.* **1862**, 292; *J.* **1862**, 323). — Unregelmäßige sechsseitige Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 200°. Schwer löslich in Benzol.

β-Äthoxy-α-benzoyloxy-$\gamma.\delta$-dioxo-$\alpha.\delta$-diphenyl-α-butylen $C_{25}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Oxy-β-äthoxy-$\gamma.\delta$-dioxo-$\alpha.\delta$-diphenyl-α-butylen (Bd. VIII, S. 475) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ABENIUS, *B.* **27**, 713). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. Schwer löslich in Äther und Ligroin.

9.10-Dibenzoyloxy-naphthacenchinon $C_{32}H_{18}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{18}H_8(:O)_2$. *B.* Durch Kochen von 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 482) mit der 10-fachen Menge Benzoylchlorid unter Zusatz einiger Körnchen $ZnCl_2$ (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1281). — Citronengelbe Nadeln (aus Äthylbenzoat). Beginnt bei ca. 320° zu sintern und schmilzt bei 334—339°.

4.6-Dibenzoyloxy-1.3-dibenzoyl-benzol, Dibenzoat des 4.6-Dibenzo-resorcins $C_{34}H_{22}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4.6-Dibenzoresorcin (Bd. VIII, S. 484) mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (DOEBNER, *A.* **210**, 259). — Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 151°. Unlöslich in Wasser.

1.4-Dibenzoyloxy-x.x-dibenzoyl-benzol, Dibenzoat des Dibenzohydrochinons $C_{34}H_{22}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Dibenzoat des Hydrochinons und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 190—200° (D., *A.* **210**, 264). Aus Dibenzo-hydrochinon (Bd. VIII, S. 484) beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (D.). — Blättchen aus Alkohol. F: 146°. — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Dibenzoyloxy-diphenanthronyliden $C_{42}H_{24}O_6$, s. nebenst. Formel. *B.* Entsteht neben 3-Benzoyloxy-phenanthrenchinon bei der Oxydation des 3-Benzoyloxy-phenanthrens (S. 127) mit CrO_3 in essigsaurer Lösung; die Trennung geschieht durch heiße Disulfitlösung, in der das 3-Benzoyloxy-phenanthrenchinon löslich ist (WERNER, *A.* **322**, 172). — Rotgelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 205—206°. Löslich in Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol.

CO OC
C====C (?)
$C_6H_5\cdot CO\cdot O$ . . . $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

2.3.5-Tribenzoyloxy-benzochinon-(1.4) $C_{27}H_{16}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H(:O)_2$. *B.* Aus 2.3.5-Trioxy-benzochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 490) und Benzoylchlorid in der Wärme (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2043). — Braune Flocken. Unlöslich in Alkohol.

Benzoat des 2.4-Diacetyl-phloroglucin-1.3-dimethyläthers $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(CO\cdot CH_3)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Diacetyl-phloroglucin-1.3-dimethyläther (Bd. VIII, S. 493) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (TUTIN, CATON, *Soc.* **97**, 2066). — Prismen (aus absol. Alkohol), Würfel (aus Benzol). F: 179°.

Tribenzoat des Oxy-dioxyphenyl-benzochinons $C_{33}H_{20}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_6H_2(:O)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die warme alkal. Lösung des Oxy-dioxyphenyl-benzochinons (Bd. VIII, S. 495) (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 26). — Lichtgelbes, amorphes Pulver ohne bestimmten Schmelzpunkt. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol, Wasser und Alkalien.

1.2.3-Tribenzoyloxy-anthrachinon, Tribenzoat des Anthragallols $C_{35}H_{20}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von Anthragallol (Bd. VIII, S. 505) mit Benzoylchlorid am Rückflußkühler (BAMBERGER, BÖCK, *M.* **18**, 297). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 207°. — Wird beim Umkrystallisieren aus Eisessig teilweise verseift.

4-Chlor-1.2.3-tribenzoyloxy-anthrachinon, Tribenzoat des 4-Chlor-anthragallols $C_{35}H_{19}O_8Cl = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6Cl(CO)_2C_6H_4$. Gelbe Nadeln. F: 209° (SLAMA, *C.* **1899** II, 966).

4-Brom-1.2.3-tribenzoyloxy-anthrachinon, Tribenzoat des 4-Brom-anthragallols $C_{35}H_{19}O_8Br = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6Br(CO)_2C_6H_4$. Gelbe Krystalle. F: 206°; schwer löslich in Eisessig und Alkohol (SLAMA, *C.* **1899** II, 966).

Nitro-1.2.3-tribenzoyloxy-anthrachinon, Tribenzoat eines Nitro-anthragallols $C_{35}H_{19}O_{10}N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_{14}H_4O_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Nitrieren des Tribenzoates des Anthragallols mit rauchender Salpetersäure bei 30° (BAMBERGER, BÖCK, *M.* **18**, 299). — Kryställchen (aus Eisessig). F: 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

x-Oxy-x.x-dibenzoyloxy-anthrachinon (x, x, x = 1, 2 und 6), **Dibenzoat des Flavopurpurins** $C_{28}H_{16}O_7 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2(HO)C_{14}H_5O_2$. *B.* Durch Kochen von Flavopurpurin (Bd. VIII, S. 513) mit Benzoylchlorid (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 1822). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208—210°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

1.2.7-Tribenzoyloxy-anthrachinon, Tribenzoat des Anthrapurpurins $C_{35}H_{20}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Anthrapurpurin (Bd. VIII, S. 516) mit Benzoylchlorid (PERKIN, *Soc.* **26**, 430; *J.* **1873**, 452). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 183—185°.

3.6-Dimethoxy-4-benzoyloxy-phenanthrenchinon, Benzoat des Thebaolchinons $C_{23}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_{14}H_5O_2$. *B.* Durch Oxydation des Benzoates des Thebaols (S. 143) mit Chromsäure in Eisessig (PSCHORR, HAAS, *B.* **39**, 18). — Krystalle (aus Eisessig). F: 216°. — Bei der Verseifung mit Natriumäthylat entsteht Thebaolchinon (Bd. VIII, S. 519).

Monobenzoat des Emodinmonomethyläthers, Monobenzoat des Physcions $C_{23}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_{15}H_7(:O)_2\cdot OH$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von

1 Tl. Emodinmonomethyläther (Bd. VIII, S. 522) mit 5 Tln. Benzoylchlorid auf 85° (HESSE, *A.* **284**, 182). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Dibenzoat des Emodins $C_{29}H_{18}O_7 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{15}H_7(:O)_2\cdot OH$. *B.* Aus Emodin (Bd. VIII, S. 520) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (OESTERLE, *Ar.* **237**, 703; KRASSOWSKI, Ж. **40**, 1541; *C.* **1909 I**, 772). — Bräunlichgelbe Nädelchen (aus Chloroform-Alkohol). F: 225° (OE.), 223—224° (K.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Essigester, Benzol, schwer in Alkohol (K.).

Dibenzoat des Emodinmonomethyläthers, Dibenzoat des Physcions (vgl. Bd. VIII, S. 522) $C_{30}H_{20}O_7 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2(CH_3\cdot O)C_{16}H_7(:O)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Tl. Emodinmonomethyläther (Bd. VIII, S. 522) mit 5 Tln. Benzoylchlorid (HESSE, *A.* **284**, 182). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 230°. Wenig löslich in kaltem Eisessig und heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

Tribenzoat des Aloeemodins $C_{36}H_{22}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Aloeemodin (Bd. VIII, S. 524) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (OESTERLE, *Ar.* **237**, 702). — Grünlichgelbe Nädelchen (aus Essigester). F: 235°.

Tribenzoat der d-Glykose [1]) $C_{27}H_{24}O_9 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_9O_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf d-Glykose (Bd. I, S. 879) in Gegenwart von 10%iger Natronlauge erhält man ein Gemenge von Tetrabenzoat, Pentabenzoat und Tribenzoat. Letzteres wurde nur einmal in nahezu reinem Zustand erhalten (KUENY, *H.* **14**, 333, 345). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 80° und schmilzt bei hoher Temperatur. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Tribenzoat des Lävoglykosans $C_{27}H_{22}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_7O_2$ s. Bd. I, S. 894.

Tetrabenzoat der d-Glykose [1]) $C_{34}H_{28}O_{10} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_6H_8O_2$. *B.* Vgl. Tribenzoat der Glykose. Man löst das Gemisch der Benzoate in wenig Äther; es scheidet sich allmählich das Pentabenzoat ab. Das äther. Filtrat wird abgedampft und der Rückstand mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr mehrere Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrabenzoat aus (KUENY, *H.* **14**, 344). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Sintert von 125° an und schmilzt bei 141°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas in Äther.

Tetrabenzoat des Glykoseureids $C_{35}H_{30}O_{10}N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_7H_{10}O_2N_2$ s. Bd. III, S. 61.

Pentabenzoat der d-Glykose $C_{41}H_{32}O_{11} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_5C_6H_7O$. *B.* Vgl. Tri- und Tetrabenzoat der Glykose. Das rohe Pentabenzoat wird mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 112° erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich reines Pentabenzoat aus (KUENY, *H.* **14**, 336). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf d-Glykose in Gegenwart von stärkerer Natronlauge (18—20%) erhält man fast ausschließlich das Pentabenzoat (PANORMOW, Ж. **23**, 377; *B.* **24** Ref., 971). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid); F: 179° (K.; SKRAUP, *M.* **10**, 396); amorph (aus Alkohol durch Wasser); F: 178° (P.). Äußerst schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in Eisessig (K.).

Pentabenzoat der d-Galaktose $C_{41}H_{32}O_{11} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_5C_6H_7O$. *B.* Aus d-Galaktose (Bd. I, S. 909) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SKRAUP, *M.* **10**, 397; PANORMOW, Ж. **23**, 377; *B.* **24** Ref., 971). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol); F: 165° (S.); amorph (aus Alkohol); F: 78—82° (P.).

Tetrabenzoat der d-Fructose $C_{34}H_{28}O_{10} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_6H_8O_2$. *B.* Aus d-Fructose (Bd. I, S. 918), Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (SKRAUP, *M.* **10**, 397; vgl. KUENY, *H.* **14**, 347). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108° (S.).

Pentabenzoat der d-Fructose $C_{41}H_{32}O_{11} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_5C_6H_7O$. *B.* Aus 1 Tl. d-Fructose, 6 Tln. Benzoylchlorid und 48 Tln. 18—20%iger Natronlauge (PANORMOW, Ж. **23**, 375; *B.* **24** Ref., 971). — Amorph (aus Alkohol). F: 78—79°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und $CHCl_3$.

2.3.5.6-Tetrabenzoyloxy-benzochinon-(1.4) $C_{34}H_{20}O_{10} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_6(:O)_2$. *B.* Aus Tetraoxychinon (Bd. VIII, S. 534) und Benzoylchlorid in der Wärme (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **12**, 115; NIETZKI, KEHRMANN, *B.* **20**, 3152). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzoylchlorid). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (M.; N., K.).

[1]) Die Einheitlichkeit dieser Verbindung ist fraglich. (Vgl. folgende nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten: E. FISCHER, RUND, *B.* **49**, 88; E. F., NOTH, *B.* **51**, 321.)

2.4.6.3'.4'-Pentabenzoyloxy-benzophenon, Pentabenzoat des Maclurins $C_{48}H_{30}O_{11}$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Maclurin (Bd. VIII, S. 538) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KÖNIG, v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1996). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 155—156°.

3.4.3'.4'-Tetrabenzoyloxy-benzil $C_{42}H_{26}O_{10}$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_{14}H_6O_2$. *B.* Bei 18-stdg. Stehen von 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzil (Bd. VIII, S. 542) mit Benzoylchlorid in Pyridin (BARGER, EWINS, *Soc.* **93**, 738). — Nadeln (aus Essigester). F: 202°.

Monobenzoat des Rufigallussäure-tetramethyläthers $C_{25}H_{20}O_9$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_2(:O)_2(O\cdot CH_3)_4\cdot OH$. *B.* Aus Rufigallussäure-tetramethyläther (Bd. VIII, S. 568), Benzoylchlorid und Natronlauge (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 151724; *C.* **1904 I**, 1586). — Hellbraunes Pulver. F: 190—205°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, sehr wenig in Äther und in Alkohol.

Tribenzoat der Flavaspidsäure $C_{45}H_{40}O_{11}$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_{24}H_{25}O_5$. *B.* Man löst 1 g Flavaspidsäure (β-Form) (Bd. VIII, S. 572) in 20 ccm 10%iger Kalilauge und schüttelt mit 2 ccm Benzoylchlorid; die ausgeschiedene Masse wird mit 10%iger Kalilauge geknetet, bis sie pulverig geworden, mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Behandeln mit Alkohol und mit Ligroin gereinigt (BOEHM, *A.* **318**, 280). — Amorphes Pulver. Wird bei 120° weich, bei 150—160° flüssig. Unlöslich in Alkalien. Die alkoh. Lösung wird mit Eisenchlorid rotbraun gefärbt.

Dibenzoat des Eupittons $C_{39}H_{34}O_{11}$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{19}H_8O(O\cdot CH_3)_6$. *B.* Durch Zusammenschmelzen des Natriumsalzes des Eupittons (Bd. VIII, S. 574) mit Benzoesäureanhydrid (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 2219). — Goldgelbe Nadeln. F: 232°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$.

Hexabenzoat des Tris-dioxybenzoylen-benzols $C_{69}H_{36}O_{15}$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_6C_{27}H_6O_3$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von Tris-dioxybenzoylen-benzol (Bd. VIII, S. 575) mit Benzoylchlorid auf 150° (LANDAU, *B.* **33**, 2441). — Grüne Flocken (aus Benzol + Ligroin). — Gibt bei längerem Stehen mit Alkalien unter Verseifung eine rote Lösung.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und Carbonsäuren, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Benzoesäure-[benzyloximino-methyl]-ester, O-Benzyl-N-benzoyloxymethylen-hydroxylamin $C_{15}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des Formhydroxamsäurebenzylesters (Bd. VI, S. 441) in Äther (BIDDLE, *A.* **310**, 23). Als Hauptprodukt neben Benzhydroxamsäure-benzyläther (S. 302) beim Schütteln einer Lösung von Formhydroxamsäure-benzyläther in verd. Natronlauge mit Benzoylchlorid (B.). — Platten (aus Ligroin). F: 29,5—30,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Wird durch Säuren leicht in Benzoesäure, Ameisensäure und O-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) zerlegt.

Essigsäure-benzoesäure-anhydrid $C_9H_8O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzotrichlorid mit Eisessig am Rückflußkühler neben Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid und Essigsäureanhydrid (BÉHAL, *C. r.* **148**, 648). Beim Stehenlassen von Benzoesäure mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (NEF, *A.* **298**, 287). Neben Benzoesäureanhydrid bei 2—3-stdg. Kochen von Benzoesäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* **20**, 3189; *B.* **34**, 169). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Benzoesäure in Chloroformlösung bei Gegenwart einer tertiären Base (z. B. Pyridin oder Chinolin) unter Kühlung (KNOLL & Co., D. R. P. 117267; *C.* **1901 I**, 347; vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 410; *C.* **1901 II**, 544). Neben Benzoesäureanhydrid beim Zusammenbringen von Acetylchlorid mit trocknem Natriumbenzoat (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 308; *A.* **87**, 81; B., *C. r.* **129**, 683; *Bl.* [3] **23**, 73; *A. ch.* [7] **19**, 277). Beim Kochen von Benzoesäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (B., *C. r.* **129**, 683; *Bl.* [3] **23**, 77; *A. ch.* [7] **19**, 282). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Eisessig in Gegenwart von etwas Kohle, neben Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid und Essigsäureanhydrid (B., *C. r.* **148**, 649). Neben Benzoesäureanhydrid aus Benzoylchlorid und Essigsäure bei Gegenwart einer tertiären Base (KN. & Co.; vgl. TSCH., Ж. **33**, 408; *C.* **1901 II**, 543). Neben Benzoesäureanhydrid beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Natriumacetat (B., *C. r.* **129**, 683; *Bl.* [3] **23**, 73; *A. ch.* [7] **19**, 277; vgl. GE.; LOIR, *Bl.* [2] **32**, 168). — Öl von angenehmem aromatischem Geruch. F: gegen +10° (B., *C. r.* **129**, 683; *Bl.* [3] **23**, 74; *A. ch.* [7] **19**, 278). Kp_{17}: 125° bis 140° (KN. & Co.). Unlöslich in Wasser (AU., *B.* **20**, 3190), löslich in Äther (GE.). —

Zerfällt bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid (Ge.; vgl. Au., *B.* **34**, 163). Spaltet sich beim Stehen an der Luft bald in Benzoesäure und Essigsäure (Nef). Beim Einleiten von Chlor unterhalb 140° werden hauptsächlich Acetylchlorid und Chlorbenzoesäure gebildet; erhitzt man dabei auf 140—150°, so treten daneben noch Benzoylchlorid und Chloressigsäure auf (Greene, *Bl.* [2] **33**, 426; vgl. Loir, *Bl.* [2] **32**, 169). Zerfällt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in der Wärme in Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid (B., *Bl.* [3] **23**, 81; *A. ch.* [7] **19**, 288; vgl. L., *Bl.* [2] **32**, 168; Gr., *Bl.* [2] **33**, 425). Wird durch kalte verd. Sodalösung nicht angegriffen (vgl. Ge.; Tsch., Ж. **33**, 408), von kalter 10%iger Natronlauge nur langsam zersetzt (N.). Bei stärkerer Einw. von Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten erfolgt Zersetzung in Essigsäure und Benzoesäure (Ge.). Beim Einleiten von Ammoniak in die absol. äther. Lösung des Essigsäure-benzoesäure-anhydrids werden Acetamid und Benzoesäure gebildet (B., *C. r.* **129**, 683; *Bl.* [3] **23**, 78; *A. ch.* [7] **19**, 283). Beim Erwärmen mit Äthylalkohol entstehen Essigsäureäthylester und Benzoesäure (B., *Bl.* [3] **23**, 81; *A. ch.* [7] **19**, 287). Einw. von Phenylhydrazin: B., *Bl.* [3] **23**, 79; *A. ch.* [7] **19**, 285.

Isovaleriansäure-benzoesäure-anhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Kaliumisovalerianat (Chiozza, *A.* **84**, 108). — Schweres Öl. — Zerfällt beim Destillieren in Isovaleriansäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid.

Önanthsäure-benzoesäure-anhydrid $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf önanthsaures Kalium (Chiozza, Malerba, *A.* **91**, 102). — Öl. D: 1,043. — Zersetzt sich an der Luft unter Ausscheidung von Benzoesäure.

Pelargonsäure-benzoesäure-anhydrid $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. — Öl, schwerer als Wasser; erstarrt einige Grade unter 0° (Chiozza, *A.* **85**, 231).

Myristinsäure-benzoesäure-anhydrid $C_{21}H_{32}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. Blättchen. F: 38° (Chiozza, Malerba, *A.* **91**, 104).

Angelicasäure-benzoesäure-anhydrid $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3): CH \cdot CH_3$. Ölig (Chiozza, *A.* **86**, 260).

Benzoesäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Benzotrichlorid mit 3 Tln. 95,4%iger Schwefelsäure auf 30° (Jenssen, D. R. P. 6685; *Frdl.* 1, 24; *B.* **12**, 1495). Beim Erhitzen von Benzotrichlorid mit Eisessig am Rückflußkühler, neben Essigsäureanhydrid, Essigsäure-benzoesäure-anhydrid und Benzoesäure (Béhal, *C. r.* **148**, 648). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 220° (Anschütz, *A.* **226**, 12) oder bei 6-stdg. Kochen von 1 Tl. Benzoesäure mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid; von gleichzeitig entstehendem Essigsäure-benzoesäure-anhydrid trennt man durch Behandeln mit heißer Sodalösung, von welcher nur das gemischte Anhydrid zersetzt wird (Autenrieth, *B.* **34**, 184). Durch Zerfall der Verbindung $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2S_2$ (S. 180), welche bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Schwefelchlorür auf 2 Mol.-Gew. wasserfreies Natriumbenzoat in Petroläther im Wasserbade oder auf 2 Mol.-Gew. Silberbenzoat in Äther entsteht (Denham, *Soc.* **95**, 1237). Beim Erhitzen von 37 g wasserfreiem Natriumbenzoat mit 10 g Schwefelchlorid SCl_2 auf 130—150° (Heintz, *Ann. d. Physik* **98**, 473; *J.* **1856**, 464). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. wasserfreiem Natriumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. chlorsulfonsaurem Natrium (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. **146690**; *C.* **1904** I, 65). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Natriumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfonsäurechlorid auf 250° (Chem. Fabr. von Heyden, D. R. P. 123052; *C.* **1901** II, 518). Beim Versetzen von 6 Mol.-Gew. Natriumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 und Erhitzen auf 130° (Wunder, *J. pr.* [1] **61**, 498; *J.* **1854**, 409). Durch Eintragen von etwas mehr als 5 Tln. Natriumbenzoat in 1 Tl. Phosphoroxychlorid und Erhitzen auf 150° (Gerhardt, *A. ch.* [3] **37**, 301; *A.* **87**, 74). Beim Leiten der Dämpfe von Siliciumtetrafluorid in auf 200° erhitztes Kaliumbenzoat (Sommer, D. R. P. 171146; *C.* **1906** II, 79). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Calciumbenzoat und $1^1/_3$—2 Mol.-Gew. Chlornatrium oder $^2/_3$—1 Mol.-Gew. Natriumsulfat (Verein f. chem. Ind., D. R. P. 171787; *C.* **1906** II, 469), oder auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Calciumbenzoat und 2 Mol.-Gew. Natriumbenzoat (Verein f. chem. Ind., D. R. P. 161882; *C.* **1905** II, 420); statt Sulfurylchlorid kann auch ein Gemisch von Chlor und schwefliger Säure, Phosphoroxychlorid oder Kohlenoxychlorid verwendet werden (Verein f. chem. Ind., D. R. P. 171787; *C.* **1906** II, 469). Aus Benzoylchlorid und Bariumoxyd bei 140—150° (Gal, *C. r.* **56**, 361; *A.* **128**, 127). Neben Benzoesäure und Dibenzoyldisulfid beim Kochen von Benzoylchlorid mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (Binz, Marx, *B.* **40**, 3857). Neben Benzoesäure bei der Einw. von krystallwasserhaltigem Natriumsulfit auf Benzoylchlorid in Pyridin (Binz, Marx, *B.* **40**, 3859). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit gepulvertem Natriumnitrit (Minunni, Caberti, *G.* **20**, 655). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit gepulvertem Bleinitrat im Wasserbade (Lachowicz, *B.* **17**, 1282). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid

mit Eisessig am Rückflußkühler in Gegenwart von etwas Kohle, neben Benzoesäure, Essigsäure-benzoesäure-anhydrid und Essigsäureanhydrid (Béhal, *C. r.* **148**, 649). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit entwässerter Oxalsäure (Anschütz, *A.* **226**, 15) oder mit entwässertem Kaliumoxalat (Gerhardt, *A. ch.* [3] **37**, 300; *A.* **87**, 73). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf eine Lösung von Benzoesäure in Pyridin (Tschitschibabin, Ж. **33**, 406; *C.* **1901** II, 543; vgl. Minnuni, *G.* **22** II, 215). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit trocknem Natriumbenzoat auf 130° (Ge., *A. ch.* [3] **37**, 299; *A.* **87**, 73). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer wäßr. Lösung von Natriumbenzoat (v. Pechmann, *B.* **34**, 2072).

Darst. Man kocht 1 Mol.-Gew. Benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid 6 Stdn. in Benzol oder Xylol am Rückflußkühler und destilliert fraktioniert (Kaufmann, Luterbacher, *B.* **42**, 3484). Man trägt 1 Tl. entwässerte Oxalsäure in 4 Tle. Benzoylchlorid ein, erwärmt auf 50—60° und rektifiziert die klare Lösung (Anschütz, *B.* **10**, 1882). Man gießt 10 ccm Pyridin in ein Gemisch aus 8 g calcinierter Soda und 25 g Benzoylchlorid und gießt nach Beendigung der Reaktion Wasser hinzu, worauf sich Benzoesäureanhydrid ausscheidet (Deninger, *J. pr.* [2] **50**, 479). — Zur technischen Darstellung s. die oben unter „Bildung" erwähnten, in Patenten beschriebenen Verfahren.

Prismen (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (Bodewig, *Z. Kr.* **4**, 63; *J.* **1879**, 676; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 221). Krystallisationsgeschwindigkeit: Friedländer, Tammann, *Ph. Ch.* **24**, 158. F: 42° (Gerhardt, *A. ch.* [3] **37**, 302; *A.* **87**, 76). Kp: 360° (korr.) (Anschütz, *B.* **10**, 1883; *A.* **226**, 15), oberhalb 400° (Deninger, *J. pr.* [2] **50**, 480). Ist zum Teil unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig (Müller, *B.* **39**, 3591 Anm.). D_4 (fest): 1,231 bis 1,247 (Schröder, *B.* **12**, 1612); D_4^{15}: 1,1989 (Lumsden, *Soc.* **87**, 94). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther (Ge.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und in Eisessig: Beckmann, *Ph. Ch.* **2**, 731, 732. n_D^{15}: 1,57665 (Lu.). Brechungsvermögen der Lösungen in Benzol: Anderlini, *G.* **25** II, 140, 142, in Toluol: Sundwik, *P. C. H.* **49**, 785. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1556,185 Cal. (Stohmann, Rodatz, Herzberg, *J. pr.* [2] **36**, 2).

Benzoesäureanhydrid liefert mit Bariumsuperoxydhydrat Dibenzoylperoxyd $[C_6H_5 \cdot CO \cdot O-]_2$ (S. 179) (Brodie, *Soc.* **17**, 268; *Ann. d. Physik* **121**, 376). Mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in 2,6%igem Wasserstoffsuperoxyd bei 0° entsteht neben viel Dibenzoylperoxyd Benzoylwasserstoffsuperoxyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ (S. 178) (Clover, Richmond, *Am.* **29**, 202). Benzoesäureanhydrid absorbiert Chlor im Sonnenlicht unter Bildung von Benzoylchlorid (Gal, *A. ch.* [3] **66**, 195). Verbindet sich direkt mit 2 Atomen Brom, ohne HBr zu entwickeln; das Reaktionsprodukt entwickelt den Geruch von Benzoylbromid (Gal, *C. r.* **54**, 1228; *A.* **125**, 128). Zerfällt beim Erwärmen im Chlorwasserstoffstrome in Benzoylchlorid und Benzoesäure (Mosling, *A.* **118**, 303). Beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom auf 130° entstehen Dibenzoyldisulfid $(C_6H_5 \cdot CO)_2S_2$ und Benzoesäure (Mo., *A.* **118**, 304). Benzoesäureanhydrid wird erst durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Benzoesäure übergeführt (Gerhardt, *A. ch.* [3] **37**, 302; *A.* **87**, 76). Ätzalkalien wirken rascher (Ge.); doch wird Benzoesäureanhydrid durch 2-stdg. Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade noch nicht angegriffen (Deninger, *J. pr.* [2] **50**, 480). Beim Kochen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid erhält man Thiobenzoesäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$ (Engelhardt, Latschinow, Malyschew, *Z.* **1868**, 354). Beim Erwärmen mit Ammoniak entstehen Ammoniumbenzoat und Benzamid (Ge.). Beim Vermischen von Benzoesäureanhydrid mit Stickstoffmagnesium entsteht Benzonitril (Emmerling, *B.* **29**, 1635). Alkoh. Hydroxylamin erzeugt Dibenzhydroxamsäure (S. 303) (Volhard, *A.* **267**, 71).

Benzoesäureanhydrid wird durch längere Einw. von Alkohol in Benzoesäureäthylester übergeführt (Gerhardt, *A. ch.* [3] **37**, 300; *A.* **87**, 73). Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Phenol in Gegenwart von Camphersulfonsäure auf 180—190° entsteht Benzoesäurephenylester (Reychler, *C.* **1908** I, 1042). Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Glycerin auf 200° wird Tribenzoin (S. 140) gebildet (van Romburgh, *R.* **1**, 50). Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ entsteht Methylendibenzoat (S. 147) (Descudé, *C. r.* **133**, 371). Beim Erhitzen mit Dichloracetaldehyd-diäthylacetal in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure erhält man Dichloracetaldehyd und Benzoesäureäthylester (Wohl, Roth, *B.* **40**, 215, 217). Beim Erhitzen mit Isovaleraldehyd im geschlossenen Rohr auf 260° entsteht Isoamyliden-dibenzoat (S. 148) (Guthrie, Kolbe, *A.* **109**, 299). Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Cyankalium auf 190° erhält man geringe Mengen Benzoylcyanid (Syst. No. 1289) (Nef, *A.* **287**, 306). Mit Formhydroxamsäure (Bd. II, S. 90) bei 70—75° entsteht das Formhydroxamsäure-benzoat (S. 297) (Biddle, *A.* **310**, 16). Beim Kochen von Benzoesäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler bildet sich Essigsäure-benzoesäure-anhydrid (Béhal, *C. r.* **129**, 683; *Bl.* [3] **23**, 77; *A. ch.* [7] **19**, 282). Erhitzt man Benzoesäureanhydrid mit Natriumacetamid, so wird Acetyl-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ gebildet (Blacher, *B.* **28**, 2355; vgl. Titherley, *Soc.* **85**, 1677); behandelt man Natriumacetamid in Benzol oder Pyridin

mit Benzoesäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur bezw. unter Kühlung, so entstehen Dibenzamid und Benzoesäure (Ti., *Soc.* **85**, 1687). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ und Behandlung des entstandenen Anhydrids mit heißem Wasser erhält man m-Benzoyl-benzoesäure (Döbner, *A.* **210**, 278; Senff, *A.* **220**, 250). Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Natriumbenzamid auf 160° entsteht Dibenzamid (Bla., *B.* **28**, 2355); läßt man Natriumbenzamid auf Benzoesäureanhydrid in Benzol oder Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so werden Benzoesäure, Dibenzamid und Tribenzamid gebildet (Ti., *Soc.* **85**, 1675, 1687). Beim Erwärmen von Benzoesäureanhydrid mit Natriumdibenzamid in Benzol im Wasserbade entsteht Tribenzamid (Ti., *Soc.* **85**, 1688). Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Oxamid auf 200° entsteht Benzamid (Scheitz, Marsh, Geuther, *Z.* **1868**, 302; *J.* **1868**, 688). Benzoesäureanhydrid liefert bei der trocknen Destillation mit Kaliumcyanat geringe Mengen Benzonitril (Schiff, *A.* **101**, 93). Auch bei der Destillation mit Kaliumrhodanid entsteht neben CS_2 Benzonitril (Sch., *A.* **101**, 93). Mit Harnstoff entstehen bei 140—150° Benzamid, Monobenzoylharnstoff und Cyanursäure (Scheitz, Ma., Geu., *Z.* **1868**, 304; *J.* **1868**, 690). Mit kohlensaurem Guanidin bei 100° wird N.N'-Dibenzoyl-harnstoff gebildet (Creath, *B.* **7**, 1739). Beim Zusammenschmelzen mit Semicarbazid erhält man 1-Benzoyl-semicarbazid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Widman, Cleve, *B.* **31**, 381). Benzoesäureanhydrid reagiert mit Benzoylessigsäure-äthylester bei 150—160° unter Bildung von Dibenzoylessigsäure-äthylester (Syst. No. 1322), etwas Tribenzoylmethan (F: 224°) (Bd. VII, S. 878) und anderen Verbindungen (Bernhard, *A.* **282**, 175). Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Anilin (Ger.) in Benzol (Kaufmann, *B.* **42**, 3482) oder Toluol (R. Meyer, Sundmacher, *B.* **32**, 2123) entsteht Benzanilid. Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ im Wasserbade wird Malachitgrün gebildet (O. Fischer, *A.* **206**, 137). Mit Phenylsenföl bei 230° entsteht unter Entwicklung von COS Dibenzoyl-anilin (Kay, *B.* **26**, 2852). Benzoesäureanhydrid bildet beim Erhitzen mit Glycin Hippursäure (Curtius, *B.* **17**, 1663). Beim Erhitzen mit Glycinäthylester (Cur., *B.* **17**, 1663) in Gegenwart von entwässerter Soda (Kadenhausen, *J. pr.* [2] **52**, 436) erhält man Hippursäureäthylester. Beim Erhitzen mit Taurin (Bd. IV, S. 528) auf 250° entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{20}ON_2S_2$ (s. u.) (Tauber, *B. Ph. P.* **4**, 325). Benzoesäureanhydrid reagiert mit N-Phenyl-hydroxylamin in äther. Lösung unter Bildung von N-Phenyl-N-benzoyl-hydroxylamin und N-Phenyl-O.N-dibenzoyl-hydroxylamin (Syst. No. 1932) (Beckmann, *J. pr.* [2] **56**, 87). Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf die wäßr. Lösung von Methylhydrazin erhält man je nach den angewandten Mengen N-Methyl-N-benzoyl-hydrazin und N-Methyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin (Michaelis, Hadanck, *B.* **41**, 3288, 3289). Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Epichlorhydrin, $H_2C\overset{O}{<\!\!-\!\!>}CH\cdot CH_2Cl$ (Syst. No. 2362), im geschlossenen Rohr im Wasserbade entsteht Tribenzoin (van Ro., *R.* **1**, 46). Beim Erhitzen mit Pyrrol und Natriumbenzoat auf 200—240° bildet sich 2-Benzoyl-pyrrol (Syst. No. 3185) (Ciamician, Dennstedt, *B.* **17**, 2955). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu Dimethyl-phenyl-carbinol $C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (Tissier, Grignard, *C. r.* **132**, 685).

Verhalten des Benzoesäureanhydrids im Organismus: Salkowski, *B.* **21** Ref., 845. Zur antiseptischen Wirkung des Benzoesäureanhydrids vgl. Sa., *C.* **1899** II, 674.

$12\,C_{14}H_{10}O_3 + 11\,I + 4\,KI$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von 13 Tln. Benzoesäureanhydrid mit 6 Tln. Jod und 3 Tln. Kaliumjodid (Clover, *Am.* **31**, 261). — Krystalle mit starkem Metallglanz. F: 125—128°.

Verbindung $(C_6H_5\cdot CO)_2O + AgIO$ s. bei Benzoesäure, S. 99.

Verbindung $C_{15}H_{20}ON_2S_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Taurin auf 250° (Tauber, *B. Ph. P.* **4**, 325). — Gelbliche Schüppchen. F: 175°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Petroläther, schwer löslich in H_2O und Aceton. Reagiert sauer.

[Orthobenzoesäure-di-β-naphthylester]-anhydrid $C_{54}H_{38}O_5 = [C_6H_5\cdot C(O\cdot C_{10}H_7)_2]_2O$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthol im Wasserbade und Behandlung des Reaktionsproduktes mit siedendem wäßr. Alkohol (Doebner, *A.* **257**, 59). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Nitrobenzol. — Wird von konz. Schwefelsäure in β-Naphthol und Benzoesäure zerlegt.

Äthylkohlensäure-benzoesäure-anhydrid, Benzoylkohlensäureäthylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Benzoesäure in Chloroformlösung oder Natriumbenzoat in Chloroform-Suspension bei Gegenwart von Pyridin oder Chinolin (Knoll & Co., D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347). — Öl. Gibt beim Erhitzen zum Sieden unter Abspaltung von CO_2 Benzoesäureäthylester, Benzoesäureanhydrid und wahrscheinlich Kohlensäurediäthylester (Einhorn, *B.* **42**, 2773).

Dibenzoylcarbonat $C_{15}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man fügt zu einer mit 12 ccm Chinolin versetzten, gut gekühlten Lösung von 12 g Benzoesäure in Chloroform eine Lösung von 5 g Phosgen in Toluol (KNOLL, D. R. P. 117267; *C.* **1901 I**, 347). — Öl. Entwickelt beim Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlendioxyd und wandelt sich in Benzoesäureanhydrid um.

Benzoyloxyessigsäure, Benzoylglykolsäure $C_9H_8O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Leiten von Stickoxyddämpfen (aus Salpetersäure mit Kupfer) in mit Salpetersäure verrührte Hippursäure (STRECKER, *A.* **68**, 54; SSOKOLOW, STRECKER, *A.* **80**, 20). Man löst Hippursäure in überschüssiger, ziemlich verd. Kalilauge, leitet unter Abkühlen einen langsamen Strom von Chlor hindurch, neutralisiert nach Aufhören der Gasentwicklung genau mit Salzsäure, dampft ein und fällt mit Salzsäure (GÖSSMANN, *A.* **90**, 181). — Prismen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Ss., ST.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder schneller mit verd. Mineralsäuren in Benzoesäure und Glykolsäure (Ss., ST.). Einw. von Natriumamalgam: OTTO, *A.* **145**, 350.

Salze: Ss., ST., *A.* **80**, 24. — $NaC_9H_7O_4 + 3H_2O$. Tafeln. — $AgC_9H_7O_4$. Nadeln (aus heißem Wasser). — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 11° lösen 2,36 Tle. Salz; beim Kochen lösen 100 Tle. Wasser 13,26 Tle. Salz. — $Ba(C_9H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Zn(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Pb(C_9H_7O_4)_2$. Nadeln. Schmilzt zum Teil bei 100°. — $2Pb(C_9H_7O_4)_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $Fe(C_9H_7O_4)_3 + Fe(OH)_3 + 12H_2O$. Fleischroter Niederschlag. Völlig unlöslich in Wasser.

Benzoyloxy-essigsäure-äthylester, Benzoylglykolsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Äquivalente Mengen Chloressigsäureäthylester und trocknes Natriumbenzoat werden auf 180—190° erhitzt (WISLICENUS, ANDREJEW, *A.* **133**, 284). Beim Erwärmen von Diazoessigsäureäthylester (Syst. No. 3462) mit Benzoesäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 427). — Flüssig. Kp: 277—279° (korr.: 286,4—288,4°); $D_{20,4}^{20,4}$: 1,1509 (W., A.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (W., A.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Benzoesäure, Glykolsäure und Äthylalkohol zersetzt (W., A.). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat Benzoesäurehydrazid (S. 319) und Glykolsäurehydrazid (Bd. III, S. 243) (C., *B.* **23**, 3028; *J. pr.* [2] **50**, 280).

Benzoyloxyacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Benzoylglykoloyl-glycin-äthylester $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht eine Lösung von 1,7 g Diazoacetyl-glycin-äthylester $N_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3642) in 20 ccm Benzol mit 1,2 g Benzoesäure im Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **39**, 1377). — Nadeln (aus der 150-fachen Menge siedendem Wasser). F: 94,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, schwer in warmem Wasser und Ligroin.

Benzoyloxyacetyl-glycyl-glycin-äthylester, Benzoylglykoloyl-glycyl-glycin-äthylester $C_{15}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 1,3 g gepulverten Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester $N_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3642) mit einer Lösung von 0,7 g Benzoesäure in 130 ccm Benzol 15 Minuten lang unter Rückfluß (C., THOMPSON, *B.* **39**, 1382). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 131°. Sehr wenig löslich in Äther.

Rechtsdrehender α-Benzoyloxy-propionsäure-isobutylester, Benzoyl-[d-milchsäure]-isobutylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Isobutylester der d-Milchsäure und Benzoylchlorid (WASSMER, GUYE, *C.* **1903 II**, 1419). — Kp_{11}: 163—164°. $[\alpha]_D^{20}$: +22,1°.

Inakt. α-Benzoyloxy-propionsäure, Benzoyl-dl-milchsäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Milchsäure mit Benzoesäure auf 180—200° (SSOKOLOW, STRECKER, *A.* **80**, 42; ST., *A.* **91**, 360). Beim Erhitzen von dl-Milchsäure oder von ihrem trocknen Calciumsalz mit Benzoylchlorid auf 100—110° (WISLICENUS, *A.* **133**, 277). — Tafel- oder speerförmige Krystalle. F: 112° (ST.). Löslich in 400 Tln. kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Äther (ST.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser langsam in Benzoesäure und Milchsäure, schneller beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (ST.).

Hydrat (ölige Benzoyl-dl-milchsäure) $C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. *B.* Entsteht, wenn man krystallisierte Benzoyl-dl-milchsäure in heißem Wasser löst und scheidet sich beim Erkalten in öligen Tropfen neben der krystallisierten Säure aus; durch Abpressen des Gemenges zwischen Fließpapier und Ausziehen des Papiers mit Äther gewinnt man das Öl rein (WISLICENUS, *A.* **133**, 266). — Geht in trockner Luft sehr langsam in krystallisierte Benzoylmilchsäure über. Beim längeren Stehen an feuchter Luft erfolgt Zersetzung in Benzoesäure und Milchsäure. Beim Neutralisieren mit Basen erhält man Salze der gewöhnlichen Benzoylmilchsäure.

Salze. $AgC_{10}H_9O_4$. Nadeln (aus heißem Wasser) (STRECKER, *A.* **91**, 363). — $Ba(C_{10}H_9O_4)_2 + 6H_2O$ Dünne, sechsseitige Blättchen (ST.).

Inakt. α-Benzoyloxy-propionsäure-äthylester, Benzoyl-dl-milchsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Milchsäure-äthylester und Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr bei 100° sowie aus dem Silbersalz der Benzoyl-dl-milchsäure und Äthyljodid (WISLICENUS, *A.* 133, 272). — Flüssig. Kp: 288° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Mit alkoh. Ammoniak entsteht Benzoyl-dl-milchsäureamid.

Inakt. α-Benzoyloxy-propionsäure-amid, Benzoyl-dl-milchsäure-amid $C_{10}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyl-dl-milchsäure-äthylester und alkoh. Ammoniak in der Kälte (WISLICENUS, *A.* **133**, 280). Aus dl-Milchsäure-amid in alkal. Lösung beim Schütteln mit Benzoylchlorid (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 141). — Warzen (aus Äther) (W.), Nadeln (aus Alkohol) (E., F.). F: 124° (W.), 115° (E., F.). Sublimiert leicht in Nadeln (W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (W.). — Zerfällt bei längerem Stehen mit alkoh. Ammoniak in Benzamid und Milchsäureamid (W.).

Inakt. α-Benzoyloxy-propionsäure-[benzoyloxymethyl]-amid, N-[Benzoyloxymethyl]-benzoyl-dl-milchsäure-amid $C_{18}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen von 1 g N-Oxymethyl-dl-milchsäureamid (Bd. III, S. 283) in 5 g Pyridin mit 2,4 g Benzoylchlorid unter Kühlung (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

Inakt. β.β.β-Trichlor-α-benzoyloxy-propionsäure-nitril, Benzoyl-β.β.β-trichlor-dl-milchsäure-nitril $C_{10}H_6O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CCl_3) \cdot CN$. *B.* Aus Chloral in wäßr. Cyankaliumlösung mit Benzoylchlorid (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1407). — Krystalle (aus verd. Alkohol + Äther). F: 40—41°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten.

Linksdrehender α-Benzoyloxy-buttersäure-isobutylester, Benzoyl-[d-α-oxy-buttersäure]-isobutylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Oxy-buttersäure]-isobutylester (Bd. III, S. 301) und Benzoylchlorid (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 492). — Kp: 327°. D^{15}: 1,100. n_D^{15}: 1,5133. $[\alpha]_D^{15}$: —1,2°.

Benzoylderivat der Oxy-carbonsäure $HO \cdot C_{11}H_{22} \cdot CO_2H$(?) aus Convolvulin (vgl. Bd. III, S. 361) $C_{19}H_{26}O_4$ (?) $= C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{11}H_{22} \cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Schütteln einer Lösung der Oxy-carbonsäure $HO \cdot C_{11}H_{22} \cdot CO_2H$ (?) in verd. Natronlauge mit Benzoylchlorid (HÖHNEL, *Ar.* **234**, 672; *C.* **1897 I**, 419). — Nädelchen. F: 41,5°.

Benzoylderivat der Oxy-carbonsäure $HO \cdot C_{13}H_{26} \cdot CO_2H$ aus dem äther. Öl der Früchte von Angelica Archangelica (vgl. Bd. III, S. 361) $C_{21}H_{32}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{13}H_{26} \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der Oxy-carbonsäure $HO \cdot C_{13}H_{26} \cdot CO_2H$ mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr im Wasserbade (R. MÜLLER, *B.* **14**, 2482). — Blättchen (aus Alkohol). F: 68°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem. — $AgC_{21}H_{31}O_4$. Niederschlag; schwärzt sich am Licht.

β-Benzoyloxy-acrylsäure-äthylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Formylessigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 627) mit Natronlauge und Benzoylchlorid (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1048). — Krystallmasse. F: 35° (CLAISEN, *B.* **25**, 1785). Kp_{40}: 203°; Kp_{50}: 208—209° (v. P.). $D_4^{24,9}$: 1,1400 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 143). $n_\alpha^{24,9}$: 1,52561; $n_D^{24,9}$: 1,53134; $n_\gamma^{24,9}$: 1,55981 (B.).

β-Benzoyloxy-crotonsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man verrührt 50 g Kupfer-acetessigsäureäthylester mit absol. Äther zu einem Brei, fügt 150 g Benzoylchlorid hinzu, kocht nach einer Stunde noch kurze Zeit, destilliert den Äther ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf; das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl schüttelt man unter Kühlung mit verd. Natronlauge, löst den Rückstand in Äther, fraktioniert das in den Äther übergegangene Öl wiederholt im Vakuum, kühlt den unter 14 mm bei 171—173° siedenden Anteil auf —12° ab, rührt die erstarrte Masse mit wenig Ligroin an und streicht sie auf Tonplatten (NEF, *A.* **276**, 202). — Flache Nadeln (aus Äther oder Ligroin). F: 43°. Sublimiert unzersetzt. — Alkoh. Natriumäthylat spaltet in Natriumacetessigester und Benzoesäureester. Beim Behandeln der äther. Lösung des Esters mit Phenylhydrazin entsteht N-Phenyl-N′-benzoylhydrazin.

β-Benzoyloxy-α-methyl-acrylsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln der Natriumverbindung des α-Formyl-propionsäure-äthylesters (Bd. III, S. 669) in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1051). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55°.

Dibenzoyl-[d-glycerinsäure]-methylester $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. des Methylesters der d-Glycerinsäure (Bd. III, S. 392) auf 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 120—180° (FRANKLAND, MAC GREGOR, *Soc.* **69**, 104).

— Nadeln. F: 58—59°; D_4^{55}: 1,1836; D_4^{99}: 1,1581 (F., MAC G.). 100 Tle. Methylalkohol lösen bei 12,8° 1,96 Tle. (F., PICKARD, *Soc.* **69**, 127). $[\alpha]_D^{19,5}$: + 22,13; $[\alpha]_D^{77}$: + 20,33° (F., MAC G.). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungen: F., PICKARD, *Soc.* **69**, 128.

Monobenzoyl-[d-glycerinsäure]-äthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der d-Glycerinsäure und der berechneten Menge Benzoylchlorid (F., MAC G., *Soc.* **69**, 114). — F: 62°. D_4^{67}: 1,1547. $[\alpha]_D^{67}$: — 9,80°.

Dibenzoyl-[d-glycerinsäure]-äthylester $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. des Äthylesters der d-Glycerinsäure auf überschüssiges Benzoylchlorid bei 149—175° (F., MAC G., *Soc.* **69**, 107). — Nadeln. F: 25°. Kp_{10}: 254—258°. D_4^{80}: 1,1596; $D_4^{18,5}$: 1,1282. $[\alpha]_D^{15,5}$: + 26,28°; $[\alpha]_D^{19,5}$: + 23,53°; $[\alpha]_D^{83}$: + 19,95°.

Dibenzoyl-[d-glycerinsäure]-propylester $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. des Propylesters der d-Glycerinsäure auf 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 140—180° (F., MAC G., *Soc.* **69**, 110). — Flüssig. D_4^{18}: 1,1807; D_4^{80}: 1,1399. $\alpha_D^{19,5}$: + 20,71°; α_D^{87}: + 15,34°.

Dibenzoyl-[d-glycerinsäure]-d-amylester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Glycerinsäure]-d-amylester (Bd. III, S. 394) und 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 135—160° (F., PRICE, *Soc.* **71**, 262). — Kp_4: 255—270°. $D_4^{16,5}$: 1,1451; $D_4^{99,8}$: 1,0746. $[\alpha]_D^{16}$: + 19,76°; $[\alpha]_D^{99,3}$: + 13,93°.

Dibenzoyl-[d-glycerinsäure]-dl-amylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Glycerinsäure]-dl-amylester (Bd. III, S. 394) und 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (F., PRICE, *Soc.* **71**, 266). — D_4^{16}: 1,1452; D_4^{100}: 1,0730. $[\alpha]_D^{16}$: + 18,27°; $[\alpha]_D^{100}$: + 12,56°.

Monobenzoyl-dl-glycerinsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der dl-Glycerinsäure und der berechneten Menge Benzoylchlorid beim Erhitzen (F., MAC GREGOR, *Soc.* **69**, 113). — Warzen (aus Benzol). F: 92,5—93,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton.

Dibenzoyl-dl-glycerinsäure-methylester $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der dl-Glycerinsäure und 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (F., MAC GREGOR, *Soc.* **69**, 106). — Nadeln. F: 44—46° (F., MAC G.). 100 Tle. Methylalkohol lösen bei 12,8° 5,33 Tle. (F., PICKARD, *Soc.* **69**, 127).

Dibenzoyl-dl-glycerinsäure-d-amylester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Glycerinsäure-d-amylester (Bd. III, S. 396) und 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 135—160° (F., PRICE, *Soc.* **71**, 258). — Prismen. F: 36—36,5°. Kp_7: 262—268°. D_4^{40}: 1,1237; D_4^{99}: 1,0749. $[\alpha]_D^{36,6}$: + 1 70°; $[\alpha]_D^{93}$: + 1,60°.

Benzoyl-l-äpfelsäure $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Krystallisiert aus Wasser rhombisch (DUPARC, PEARCE, *Z. Kr.* **27**, 610).

Benzoyl-[l-äpfelsäure]-dimethylester $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog der des Diäthylesters (s. u.) (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **75**, 340). — Kp_{12}: 210—223°. D_4^{40}: 1,1944; D_4^{70}: 1,1655. $[\alpha]_D^{21}$: — 5,62°; $[\alpha]_D^{137,5}$: — 13,64°.

Benzoyl-[l-äpfelsäure]-diäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Diäthylesters der l-Äpfelsäure mit einem Überschuß von Benzoylchlorid auf 140—170° (F., W., *Soc.* **75**, 339). — Kp_{12}: 210—220°. D_4^{40}: 1,1361; D_4^{60}: 1,1158. $[\alpha]_D^{21}$: — 3,87°; $[\alpha]_D^{137}$: — 12,08°.

Benzoyl-dl-äpfelsäure-β-methylester-α-amid, Benzoyl-dl-α-malamidsäure-methylester $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Diazosuccinamidsäuremethylester $H_2N \cdot CO \cdot C(N_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3666) mit Benzoesäure auf 140—150° (CURTIUS, KOCH, *B.* **19**, 2461; *J. pr.* [2] **38**, 483). — Krystalle. F: 78—80°. Leicht löslich in Äther.

Benzoyl-dl-äpfelsäure-β-äthylester-α-amid, Benzoyl-dl-α-malamidsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Diazosuccinamidsäureäthylester mit Benzoesäure auf 140—150° (C., K., *B.* **19**, 2461; *J. pr.* [2] **38**, 482). — Krystalle (aus Äther). F: 96—97°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Benzoyloxymethylen-bernsteinsäure-diäthylester $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5 g Formylbernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 795) in 30 g Pyridin mit 3,5 g Benzoylchlorid (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 351). Aus

der Natriumverbindung des Formylbernsteinsäurediäthylesters in Äther mit Benzoylchlorid (W., B., R.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 57—58°. Destilliert unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt. Kp_{24}: 130—140°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[α-Benzoyloxy-äthyliden]-malonsäure-methylester-nitril, β-Benzoyloxy-α-cyan-crotonsäure-methylester $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und der Silberverbindung des α-Cyan-acetessigsäure-methylesters (Bd. III, S. 796) in Äther (SCHMITT, *C. r.* **136**, 691; *Bl.* [3] **31**, 334). — Nadeln. F: 61,5°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Ligroin.

[α-Benzoyloxy-äthyliden]-malonsäure-äthylester-nitril, β-Benzoyloxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und der Silberverbindung des α-Cyan-acetessigsäure-äthylesters (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 337). — Ölige Flüssigkeit. Erstarrt in flüssigem Methylchlorid, ohne zu krystallisieren. Siedet im Vakuum unter Zersetzung.

α-[Benzoyloxymethylen]-glutaconsäure-dimethylester $C_{15}H_{14}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer alkal. gehaltenen Lösung von α-Formyl-glutaconsäure-dimethylester (Bd. III, S. 825) mit Benzoylchlorid (v. PECHMANN, *A.* **273**, 176). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 90°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Anilin entsteht α-[Anilinomethylen]-glutaconsäure-dimethylester $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1654).

Monobenzoyl-d-weinsäure $C_{11}H_{10}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen von d-Weinsäure und Benzoesäure auf 150° (DESSAIGNES, *J.* **1857**, 307). — Mikroskopische Krystalle. Löst sich leichter in Wasser, aber schwerer in Alkohol als Benzoesäure. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Abspaltung von Benzoesäure. — $Ag_2C_{11}H_8O_7$. Niederschlag.

Dibenzoyl-d-weinsäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. d-Weinsäure entsteht Dibenzoylweinsäureanhydrid (Syst. No. 2549), das sich in heißem Wasser unter Bildung von Dibenzoylweinsäure löst (PICTET, *J.* **1882**, 855). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). Schmilzt bei 90° und bleibt beim Erkalten flüssig; verliert in höherer Temperatur Wasser und verwandelt sich in eine krystallinische, gegen 132° schmelzende Masse (P.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in $CHCl_3$, kaum in kaltem Wasser und Benzol (P.). Für die Lösung von krystallisierter Säure in Äthylalkohol (D: 0,818) ist $[\alpha]_D^{17}$: —110,91° (c = 8,933) und für die Lösung von wasserfreier Säure in Äthylalkohol (D: 0,818) ist $[\alpha]_D^{17}$: —116,47° (c = 8,506) (P.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 473.

Dibenzoyl-[d-weinsäure]-dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Dibenzoyl-d-weinsäure oder Dibenzoylweinsäureanhydrid in möglichst wenig Methylalkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte (PICTET, Dissertation [Genf 1881], S. 65; *J.* **1882**, 856). Durch Erhitzen von 15 g Dimethylester der d-Weinsäure mit 38 g Benzoylchlorid auf 145—180° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1585). — Prismen (aus Äther). F: 132° (PI., *B.* **14**, 2790; *J.* **1881**, 714), 135,5° (FRA., WH.). Kp_{10}: 275—282° (FRA., WH.). D_4^{150}: 1,1285; D_4^{180}: 1,1191 (FRA., WH.). Löslich in Äther, Chloroform und Aceton, sehr wenig löslich in anderen Lösungsmitteln (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 475). 100 Tle. Alkohol (D: 0,818) lösen bei 17° 0,28 Tle. (PI., Dissert., S. 66). Drehungsvermögen der unterkühlten Verbindung: $[\alpha]_D^{107}$: —72,56°; $[\alpha]_D^{183}$: —58,94° (FRA., WH.). Für die Lösung in Alkohol (D: 0,818) ist $[\alpha]_D^{17}$: —96,61° (c = 0,245) (PI., *J.* **1882**, 857); für ca. 1% Lösung in absol. Alkohol ist $[\alpha]_D$: —96,6° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 475; *A. ch.* [7] **4**, 246); für die Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_D^{19}$: —88,78° (c = 8,598) (PI., *J.* **1882**, 857). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FREU., *A. ch.* [7] **4**, 246.

Monobenzoyl-[d-weinsäure]-monoäthylester $C_{13}H_{14}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Monobenzoyl-[d-weinsäure]-diäthylesters (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. Kali in verd. alkoh. Lösung (PERKIN, *Soc.* **20**, 142; *A. Spl.* **5**, 279). — Krystallbüschel. Schwer löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Äther.

Monobenzoyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylesters der d-Weinsäure mit Benzoylchlorid im Wasserbade (PERKIN, *Soc.* **20**, 139; *A. Spl.* **5**, 275). — *Darst.* Man versetzt 30 g des im Wasserbade erhitzten Diäthylesters der d-Weinsäure tropfenweise unter Schütteln mit 14 g Benzoylchlorid und erhitzt noch 2—3 Stdn. im Wasserbade, bis sich keine HCl-Dämpfe mehr entwickeln (FRANKLAND, MC CRAE, *Soc.* **73**, 311). — Scheidet sich meist

ölig aus, wird aber beim Stehen unter Wasser fest und krystallisiert dann in Prismen (P.). F: 64° (P.), 66—66,5° (FR., Mc C.). D_4^{36}: 1,1701; D_4^{99}: 1,1297 (FR., Mc C.). In jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther, etwas löslich in heißem Wasser (P.). Drehungsvermögen der unterkühlten Verbindung: $[\alpha]_D^{24}$: +20,71° (FR., Mc C.). $[\alpha]_D^{135}$: +16,36° (FR., Mc C.). Für die Lösung in Eisessig ist bei c = 4,846 $[\alpha]_D$: +12,95°, bei c = 6,546 $[\alpha]_D$: +13,34°; für die Lösung in Benzol bei c = 7,519 $[\alpha]_D$: +10,75°, bei c = 10,10 $[\alpha]_D$: +8,31° (F., Mc C., *Soc.* **73**, 322, 323). Zum Drehungsvermögen in äther. Lösung vgl. GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 201; FR., Mc C., *Soc.* **73**, 312.

Acetyl-benzoyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{17}H_{20}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Monobenzoyl-[d-weinsäure]-diäthylester und Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 140—150° (PERKIN, *Soc.* **20**, 145; *A. Spl.* **5**, 282). — Dickflüssiges Öl. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dibenzoyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{22}H_{22}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Dibenzoyl-d-weinsäure mit Chlorwasserstoff (PICTET, Dissertation [Genf 1881], S. 67; *J.* **1882**, 856). Bei der Behandlung des Dibenzoylweinsäureanhydrids mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 478). Aus dem Diäthylester der d-Weinsäure mit Benzoylchlorid (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 202; FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1585). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 56—58° (G., FA.), 62,5° (FRA., WH.). Kp_{10}: 270—280° (FRA., WH.). D_4^{19}: 1,1537; D_4^{100}: 1,1280; $D_4^{136,5}$: 1,0970 (FRA., WH.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (PI.). Drehungsvermögen der unterkühlten Verbindung: $[\alpha]_D^{18}$: —59,36°; $[\alpha]_D^{21,5-60}$: —62,28°; $[\alpha]_D^{10}$: —60,77°; $[\alpha]_D^{138,5}$: —51,66° (FRA., WH.). Für die Lösung in Alkohol (D: 0,815) ist bei c = 9,175 $[\alpha]_D^{15}$: —54,5°, bei c = 2,693 $[\alpha]_D^{19}$: —60,02 (PI.). Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei c = 9,2 $[\alpha]_D$: —68,43° (FREU., *A. ch.* [7] **3**, 478). Für die Lösung in Äther ist bei p = 2,6446 $[\alpha]_D$: —67,3° (G., FA.). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FREU., *A. ch.* [7] **4**, 246.

Monobenzoyl-[d-weinsäure]-diisobutylester $C_{19}H_{26}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH[CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diisobutylesters der d-Weinsäure mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 196, 208). — D: 1,172. Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D$: +11,5°.

Dibenzoyl-[d-weinsäure]-diisobutylester $C_{26}H_{30}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH[CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH[CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzoyl-d-weinsäure in Isobutylalkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (PICTET, Dissertation [Genf 1881], S. 67; *J.* **1882**, 857). — Für die Lösung in Alkohol (D: 0,818) ist bei c = 14,085 $[\alpha]_D^{22}$: —48,86°.

Dibenzoyl-[d-weinsäure]-äthyl-sek.-n-octyl-ester $C_{28}H_{34}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\{CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3\}\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 36 g Äthyl-[sek.-n-octyl]-d-tartrat (Bd. III, S. 519) und 100 g Benzoylchlorid beim Erhitzen am Rückflußkühler im Wasserbad (Mc CRAE, *Soc.* **79**, 1107). — Farbloses Öl, welches in flüssiger Luft zu glasiger Masse erstarrt. D_4^{19}: 1,0884; D_4^{78}: 1,0396. $[\alpha]_D^{10,8}$: —49,41°. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum.

Dibenzoyl-[d-weinsäure]-di-sek.-n-octyl-ester $C_{34}H_{46}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH\{CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3\}\cdot CH\{CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3\}\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Di-[sek.-n-octyl]-d-tartrat (Bd. III, S. 519) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140° (Mc CRAE, *Soc.* **81**, 1222). — Hellgelbes Öl von schwach ranzigem Geruch. D_4^{21}: 1,0953; D_4^{65}: 1,0725. $[\alpha]_D^{25}$: —43,94°.

Dibenzoyl-[d-weinsäure]-dibenzylester $C_{32}H_{26}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Dibenzoylweinsäureanhydrid in Benzylalkohol mit Chlorwasserstoff (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 832). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76—77°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Für die Lösung von 0,6683 g in 20 ccm Aceton ist $[\alpha]_D^{18}$: +6,2°; für die Lösung von 0,6785 g in 20 ccm Benzol ist $[\alpha]_D^{18}$: +41,7°.

Dibenzoyl-[d-weinsäure]-diamid, Dibenzoyl-d-tartramid $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-Tartramid (Bd. III, S. 520) in alkal. Lösung und Benzoylchlorid (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 144). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Bräunt sich bei 225°. F: 240°.

Monobenzoyl-traubensäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester der Traubensäure und Benzoylchlorid (PERKIN, *Soc.* **20**, 141; *A. Spl.* **5**, 278). — Krystallisiert schwerer als Monobenzoyl-d-weinsäurediäthylester. F: 57°.

Bis-[α-benzoyloxy-äthyliden]-bernsteinsäure-diäthylester $C_{26}H_{26}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters (Bd. III, S. 842) und Benzoylchlorid in absol. Äther (PAAL,

HÄRTEL, *B.* **30**, 1994). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 111°. Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leichter in Äther. — Wird von konz. Schwefelsäure in Carbopyrotritarsäureester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C & — & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2595) und Benzoesäureanhydrid, von alkoh. Ammoniak in 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3276) und Benzamid, von Phenylhydrazin in die Verbindung $\left[C_6H_5\cdot N\begin{matrix} \diagup N{=}C\cdot CH_3 \\ \diagdown CO{-}CH{—} \end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 4138) und N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin gespalten.

Dibenzoyl-schleimsäure-diäthylester $C_{24}H_{26}O_{10} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_4H_4(OH)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylesters der Schleimsäure (Bd. III, S. 585) mit der theoretischen Menge Benzoylchlorid im Wasserbade (SKRAUP, *M.* **14**, 487). — F: 172°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetrabenzoyl-schleimsäure-diäthylester $C_{38}H_{34}O_{12} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylesters der Schleimsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid im Wasserbade (S., *M.* **14**, 487). — F: 124°. Leicht löslich in Alkohol.

Monobenzoyl-desoxalsäure-triäthylester $C_{18}H_{22}O_9 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Triäthylester der Desoxalsäure (Bd. III, S. 586) und Benzoylchlorid bei 100° (KLEIN, *J. pr.* [2] **20**, 155). — Öl von sehr bitterem Geschmack. Zersetzt sich über 140°.

Dibenzoyl-desoxalsäure-triäthylester $C_{25}H_{26}O_{10} = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Monobenzoyl-desoxalsäure-triäthylester und Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr bei 140—160° (K., *J. pr.* [2] **20**, 155). — Sehr zähe Masse.

Monobenzoyl-glykuronsäure, Monobenzoyl-glucuronsäure $C_{13}H_{14}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_9O_6$. *B.* Tritt im Harn von Hammeln nach Verfütterung großer Mengen benzoesauren Natriums auf; man säuert den Harn schwach mit Essigsäure an, befreit ihn durch sukzessive Behandlung mit Bariumacetat, Bleiacetat und Silbernitrat möglichst vollständig von Mineralsäuren und fällt aus dem Filtrat die Monobenzoylglykuronsäure mit Bleiessig aus. Man zersetzt den Niederschlag mit H_2S und entfernt aus dem Filtrat die Benzoesäure durch Schütteln mit Petroläther und die Hippursäure durch fraktioniertes Ausziehen mit Äther (MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **6**, 502; *C.* **1908** I, 276). — Nur in wäßr. Lösung bekannt. Die wäßr. Lösung dreht stark nach rechts. Reduziert Kupferoxydlösung sofort beim Erwärmen. Wird durch Alkalien und Mineralsäuren leicht zersetzt. — Natriumsalz $NaC_{13}H_{13}O_8$. *B.* Man stellt aus der wäßr. Lösung der Benzoylglykuronsäure mit alkoh. Strychninlösung das Strychninsalz (Syst. No. 4793) dar und behandelt letzteres mit verd. Natronlauge (M.-L.). Schneeweißer, lockerer Niederschlag ohne deutliche Krystallform (aus Wasser durch Alkohol und Äther). Für eine 3,25%ige wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +43,86°.

Dibenzoyl-glykuronsäure $C_{20}H_{18}O_9 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_8O_5$. *B.* Beim Schütteln von Glykuronsäure mit 9 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 12 Mol.-Gew. NaOH (in 10%iger Lösung) (THIERFELDER, *H.* **13**, 275). — Amorph. F: 107°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen Oxy-sulfonsäuren, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-oxy-carbonsäuren und von mercurierten Oxy-Verbindungen.

Benzoylisäthionsäure $C_9H_{10}O_5S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von isäthionsaurem Kalium (Bd. IV, S. 14) mit Benzoylchlorid entsteht das Kaliumsalz der Benzoylisäthionsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 235). — $KC_9H_9O_5S$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther. — $Ba(C_9H_9O_5S)_2 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in kochendem Wasser, kochendem Alkohol, unlöslich in Äther.

Benzoesäure-[β-amino-äthyl]-ester, β-Benzoyloxy-äthylamin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Phenyl-oxazolin $\begin{matrix} H_2C{-}N \\ H_2C{-}O \end{matrix}\!\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4195) mit nicht mehr als 1 Mol.-Gew. wäßr. Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 2497); ferner bei längerem Kochen von

N-[β-Brom-äthyl]-benzamid (S. 202) mit Wasser (G., H., vgl. G., *B.* **22**, 2222). Mit Kalilauge erhält man die freie Base (G., H.). — Öl. — Das Hydrobromid gibt beim Erwärmen mit einer äquimolekularen Menge Kaliumnitrit ein farbloses Öl (Monobenzoat des Äthylenglykols), das bei der Destillation das Dibenzoat des Äthylenglykols liefert (G., H.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol durch Essigester). F: 133—135°; leicht löslich in kaltem Wasser (G., H.). — Hydrobromid $C_9H_{11}O_2N + HBr$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 142—143° (G.). — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). F: 195° (G.). — $2 C_9H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Nadeln (G.).

Benzoesäure-[β-methylamino-äthyl]-ester, Methyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von β-Methylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 276) und Benzoesäureanhydrid bei Gegenwart von Wasser (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 175080; *C.* **1906** II, 1226). Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-benzamid mit Wasser; durch Zusatz von Alkalilauge erhält man die freie Base (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3550). — Dickflüssiges Öl. — Wirkt anästhesierend (Ch. F. SCH.). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Aceton). F: 143° (M., F.), 108—109° (Ch. F. SCH.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Ch. F. SCH.). — Pikrat $C_{10}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 155°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (M., F.). — $2 C_{10}H_{13}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle. F: 195°; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (M., F.).

Benzoesäure-[β-dimethylamino-äthyl]-ester, Dimethyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von β-Dimethylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 276) mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Wasser (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 175080; *C.* **1906** II, 1226). Durch Erhitzen von Benzoesäurephenylester mit β-Dimethylamino-äthylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 187209; *C.* **1907** II, 1464). Durch Erwärmen des Benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-esters mit Dimethylamin (H. F., D. R. P. 190688; *C.* **1907** II, 2005). — Dickflüssiges Öl. Wirkt anästhesierend (H. F.; Ch. F. SCH.). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol-Äther); F: 136—137° (Ch. F. SCH.); Nadeln (aus Aceton), F: 148° (H. F.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Ch. F. SCH.; H. F.).

Trimethyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-ammoniumchlorid, Benzoylcholinchlorid $C_{12}H_{18}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Cholin (Bd. IV, S. 277) mit Benzoylchlorid im Einschlußrohr auf 100° (NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 267). — $C_{12}H_{18}O_2NCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 183°. — $2 C_{12}H_{18}O_2NCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 206°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester, Diäthyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Wasser (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 175080; *C.* **1906** II, 1226). Durch Erhitzen von Benzoesäuremethylester mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 187209; *C.* **1907** II, 1464). Durch Erwärmen von Benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester und Diäthylamin (H. F., D. R. P. 190688; *C.* **1907** II, 2005). — Öl. Kp_5: 132° (H. F.). — Wirkt anästhesierend (H. F.; Ch. F. SCH.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 124° (H. F.), 124—125° (Ch. F. SCH.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H. F.; Ch. F. SCH.).

Benzoesäure-[β-diisoamylamino-äthyl]-ester, [β-Benzoyloxy-äthyl]-diisoamylamin $C_{19}H_{31}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Behandeln von β-Diisoamylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 283) mit Benzoylchlorid in äther. Lösung oder durch Erhitzen von salzsaurem β-Diisoamylamino-äthylalkohol mit Benzoylchlorid im Ölbade bei 135° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 175080; *C.* **1906** II, 1226). Durch Erhitzen von Benzoesäureäthylester mit β-Diisoamylamino-äthylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 187209; *C.* **1907** II, 1464). Durch Erwärmen von Benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester mit Diisoamylamin (H. F., D. R. P. 190688; *C.* **1907** II, 2005). — Krystalle (aus Essigester-Ligroin). F: 87—88° (Ch. F. SCH.). — Wirkt anästhesierend (H. F.; Ch. F. SCH.). — Hydrochlorid. Nädelchen (aus Essigester-Ligroin). F: 107—108°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton (H. F.). — Saures Oxalat. Nädelchen (aus Alkohol). F: 158° (H. F.), 152—153° (Ch. F. SCH.).

Methyl-bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{19}H_{21}O_4N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 284) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **93**, 1796). — Zähes Öl. — Physiologisches Verhalten: P. — $C_{19}H_{21}O_4N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 132—133°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — $C_{19}H_{21}O_4N + HBr$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 124—126°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Saures Oxalat $C_{19}H_{21}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 169—170°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°. — $C_{19}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$.

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109–110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{19}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95°; sintert bei 87°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Dimethyl-bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-ammoniumbromid $C_{20}H_{24}O_4NBr = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot Br$. *B.* Aus Methyl-bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin und Methylbromid in Alkohol (PYMAN, *Soc.* **93**, 1797). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170–171°. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Äthyl-bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{20}H_{23}O_4N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 284) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **93**, 1798). — Zähes Öl. — Physiologisches Verhalten: P. — $C_{20}H_{23}O_4N + HCl + \frac{1}{2}C_2H_6O$. Nadeln. F: 110–111°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Saures Oxalat $C_{20}H_{23}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 157–158°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136–137°. — $C_{20}H_{23}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115–116°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{20}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 1\frac{1}{2}C_2H_6O$. Gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 60° unter Abgabe von Alkohol zu erweichen, ist bei 95° völlig geschmolzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol.

Tris-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{27}H_{27}O_6N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus Tris-[β-oxy-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 285) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KNORR, *B.* **30**, 920). — Zähflüssiger Sirup.

N-Nitroso-methyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin, Methyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-nitrosamin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin (s. o.) und Natriumnitrit bei Gegenwart von verd. Salzsäure (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3550). — Gelbes Öl.

Benzoesäure-[γ-amino-propyl]-ester, [γ-Benzoyloxy-propyl]-amin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von N-[γ-Brom-propyl]-benzamid mit Wasser (GABRIEL, ELFELD, *B.* **24**, 3216), ferner beim Behandeln von 2-Phenyl-metoxazin-dihydrid $H_2C<\substack{CH_2\cdot O\\ CH_2\cdot N}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4195) mit einer äquimolekularen Menge wäßr. Bromwasserstoffsäure in der Wärme; durch starke Natronlauge wird die Base in Freiheit gesetzt (G., E.). — Öl. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{13}O_2N + HBr$. Krystallpulver. F: 134–135°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 177–178°. — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. Schmilzt unter Schäumen bei 204–205°.

Benzoesäure-[γ-diäthylamino-propyl]-ester, Diäthyl-[γ-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus γ-Diäthylamino-propylalkohol (Bd. IV, S. 288) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Äther; mit Kaliumcarbonat erhält man die freie Base (GAULT, *Bl.* [4] **3**, 376). — Kp_{28}: 189°.

Benzoesäure-[β.γ-bis-(diäthylamino)-propyl]-ester $C_{18}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH[N(C_2H_5)_2]\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β.γ-Bis-[diäthylamino]-propylalkohol (Bd. IV, S. 289) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Äther (BEREND, *B.* **17**, 511). — $C_{18}H_{30}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nädelchen.

Benzoesäure-[β-amino-isopropyl]-ester, β-Benzoyloxy-propylamin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 5-Methyl-2-phenyl-oxazolin $\substack{H_2C-N\\ CH_3\cdot HC-O}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4195) mit nicht mehr als 1 Mol.-Gew. Bromwasserstoffsäure, ferner beim Kochen von N-[β-Brom-propyl]-benzamid mit Wasser; mit starker Kalilauge erhält man die freie Base (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 2501). — Öl. Leicht löslich in Wasser. — Konz. Kalilauge liefert beim Eindampfen N-[β-Oxy-propyl]-benzamid (S. 206). — $C_{10}H_{13}O_2N + HBr$. Nadeln (aus Eisessig). F: 132–133°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 188–189°. — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser).

Benzoesäure-[β-dimethylamino-isopropyl]-ester, Dimethyl-[β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyl-amino-isopropylalkohol (Bd. IV, S. 289) oder dessen Salzen mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 189482; *C.* **1907 II**, 2004). — Öl. Schwer löslich in Wasser. — Wirkt lokal anästhesierend. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol-Äther). F: 127–128°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Benzoesäure-[β-diäthylamino-isopropyl]-ester, Diäthyl-[β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoesäuremethylester mit Diäthylamino-isopropylalkohol (Bd. IV, S. 289) (Höchster Farbw., D. R. P.

187209; *C.* **1907** II, 1464). Durch Erwärmen von Benzoesäure-[β-chlor-isopropyl]-ester (S. 112) mit Diäthylamin (H. F., D. R. P. 190688; *C.* **1907** II, 2005). — Öl. — Wirkt anästhesierend. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle. In Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester sehr leicht löslich. — Oxalat. Sehr leicht löslich. — Pikrat. Gelbe Spieße (aus verd. Alkohol). F: 146°.

Benzoesäure-[β-diisoamylamino-isopropyl]-ester, Diisoamyl-[β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{20}H_{33}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Diisoamylamino-isopropylalkohol (Bd. IV, S. 290) und Benzoylchlorid (LOUISE, *A. ch.* [6] **13**, 439). — Flüssig. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich gegen 300° in Benzoesäure und die Base.. — Oxalat $C_{20}H_{33}O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

Benzoesäure-[β.β'-bis-(dimethylamino)-isopropyl]-ester $C_{14}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Vermischen einer äther. Lösung von symm. Bis-[dimethyl-amino]-isopropylalkohol (Bd. IV, S. 290) mit Benzoylchlorid (BEREND, *B.* **17**, 511). — $C_{14}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Benzoesäure-[β.β'-bis-(diäthylamino)-isopropyl]-ester $C_{18}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH[CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus symm. Bis-[diäthylamino]-isopropylalkohol (Bd. IV, S. 291) und Benzoylchlorid in Äther (BEREND, *B.* **17**, 511). — $C_{18}H_{30}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orange-gelbes Pulver.

Benzoesäure-[dimethylamino-trimethylcarbin]-ester, Dimethyl-[β-benzoyloxy-isobutyl]-amin $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylieren von Dimethylamino-trimethylcarbinol (Bd. IV, S. 292) (FOURNEAU, *C. r.* **138**, 767). — Zur Bestimmung der Affinitätskonstante vgl. VELEY, *Soc.* **93**, 2132; *Soc.* **95**, 763. — Wirkt lokal anästhesierend (F.). — Hydrochlorid. Würfel (aus Alkohol). F: 202° (F.; RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584).

Benzoesäure-[äthyl-(β-diäthylamino-äthyl)-carbin]-ester, Diäthyl-[γ-benzoyl-oxy-n-amyl]-amin $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Äthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-carbinol (Bd. IV, S. 293) und Benzoyl-chlorid in äther. Lösung (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 547). — $C_{16}H_{25}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Essigester). F: 75°.

Benzoesäure-[methyl-(dimethylaminomethyl)-äthyl-carbin]-ester, Dimethyl-[β-benzoyloxy-β-methyl-butyl]-amin $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylieren von Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinol (Bd. IV, S. 294) (FOURNEAU, *C. r.* **138**, 767; ZERNIK, *C.* **1905** I, 1029; RIEDEL, D. R. P. 169746, 169787; *C.* **1906** I, 1584, 1682). — Flüssigkeit. Kp_{25}: 149° (R., D. R. P. 169787). Zur Bestimmung der Affinitätskonstante vgl. VELEY, *Soc.* **93**, 2132; *Soc.* **95**, 763. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (F.; R.; Z.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 5 Tln. Methylalkohol, 50 Tln. Chloroform, 70 Tln. absol. Alkohol, 80 Tln. Essigester, unlöslich in Äther und Aceton (Z.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Kongorot neutral (Z.). — Wirkt lokal anästhesierend (F.; R.; Z.). Zur physiologischen Wirkung vgl. ferner: LANNOY, BILLON, *C. r.* **138**, 1360; LANNOY, *C. r.* **139**, 162, 650; LÄWEN, *A. Pth.* **56**, 152; O. B. MEYER, *Z. B.* **50**, 100. Findet unter dem Namen „Stovain" als Cocainersatzmittel Verwendung (Z.). — Oxalat. Nadeln. F: 145° (F.; R., D. R. P. 169787).

Trimethyl-[β-benzoyloxy-β-methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethyl-[β-benzoyloxy-β-methyl-butyl]-amin (s. o.) und Methylbromid in Chloroformlösung (RIEDEL, D. R. P. 195813; *C.* **1908** I, 1224). Analog entsteht das Jodid (in absol. alkoh. Lösung) (R.). — $C_{15}H_{24}O_2N\cdot Br$. Nicht zerfließliche Nadeln (aus Alkohol-Äther). — $C_{15}H_{24}O_2N\cdot I$. Nicht zerfließliche Nadeln. F: 169—170°.

Dimethyl-äthyl-[β-benzoyloxy-β-methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethyl-[β-benzoyloxy-β-methyl-butyl]-amin (s. o.) und Äthylbromid (RIEDEL, D. R. P. 195813; *C.* **1908** I, 1224). Analog wird das Jodid erhalten (R.). — $C_{16}H_{26}O_2N\cdot Br$. Wenig zerfließliche Nädelchen (aus absol. Alkohol). — $C_{16}H_{26}O_2N\cdot I$. Nicht zerfließliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 155—157°.

Benzoesäure-[bis-(dimethylaminomethyl)-äthyl-carbin]-ester $C_{16}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Bis-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol (Bd. IV, S. 295) und Benzoylchlorid in Gegenwart von 20%iger Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 173631; *C.* **1906** II, 933). — Monohydrochlorid, Alypinhydrochlorid (im Handel als Alypin) $C_{16}H_{26}O_2N_2 + HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Aceton). F: 169° (bei 100° getrocknet) (B. & Co.; IMPENS, *C.* **1905** II, 1551). Leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, sehr wenig in Äther (B. & Co.). Besitzt stark anästhesierende Wirkung (B. & Co.; I.). Zur physiologischen Wirkung vgl. auch LÄWEN, *A. Pth.* **56**, 149.

Benzoesäure-[methyl-(dimethylaminomethyl)-propyl-carbin]-ester, Dimethyl-[β-benzoyloxy-β-methyl-n-amyl]-amin $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylieren von Methyl-[dimethylaminomethyl]-propyl-carbinol (Bd. IV, S. 295) (FOURNEAU, *C. r.* **138**, 767; RIEDEL, D. R. P. 169746, 169787; *C.* **1906 I**, 1584, 1682). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 141° (F.), 146° (R.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester (R.). Wirkt lokal anästhesierend (F.; R.).

Benzoesäure-[methyl-(β-methylamino-isobutyl)-carbin]-ester, Methyl-[γ-benzoyloxy-α.α-dimethyl-butyl]-amin $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[β-methylamino-isobutyl]-carbinol (Bd. IV, S. 296) und Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade in wäßr. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 181287; *C.* **1907 I**, 1649). — Öl. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 161—162° (unkorr.). 10 Tle. lösen sich in 13 Tln. Wasser von 15°. Wirkt anästhesierend.

Benzoesäure-[methyl-(β-dimethylamino-isobutyl)-carbin]-ester, Dimethyl-[γ-benzoyloxy-α.α-dimethyl-butyl]-amin $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem salzsauren Methyl-[β-dimethylamino-isobutyl]-carbinol (Bd. IV, S. 296) und Benzoylchlorid unter Erwärmen (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 181287; *C.* **1907 I**, 1649). — Öl. — Hydrochlorid. Sintert bei 145—146° (unkorr.) und schmilzt bei 153—154°. Wirkt anästhesierend.

Benzoesäure-[methyl-(β-äthylamino-isobutyl)-carbin]-ester, Äthyl-[γ-benzoyloxy-α.α-dimethyl-butyl]-amin $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem salzsauren Methyl-[β-äthylamino-isobutyl]-carbinol und Benzoylchlorid in der Wärme (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 181287; *C.* **1907 I**, 1649). — Öl. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 172—173° (unkorr.). Wirkt anästhesierend.

Benzoesäure-[methyl-(β-methyläthylamino-isobutyl)-carbin]-ester, Methyl-äthyl-[γ-benzoyloxy-α.α-dimethyl-butyl]-amin $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Methyl-[β-methyläthylamino-isobutyl]-carbinol (Bd. IV, S. 297) und Benzoylchlorid; es gibt mit Natronlauge die freie Base (KOHN, MORGENSTERN, *M.* **28**, 499). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 177°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Nadeln.

Benzoesäure-[methyl-(β-diäthylamino-isobutyl)-carbin]-ester, Diäthyl-[γ-benzoyloxy-α.α-dimethyl-butyl]-amin $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methyl-[β-diäthylamino-isobutyl]-carbinol (Bd. IV, S. 297) und Benzoylchlorid in Benzollösung entsteht das Hydrochlorid (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 181287; *C.* **1907 I**, 1649). — Wirkt anästhesierend. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton-Äther). F: 121° bis 122° (unkorr.).

Benzoesäure-[methyl-(β-propylamino-isobutyl)-carbin]-ester, Propyl-[γ-benzoyloxy-α.α-dimethyl-butyl]-amin $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[β-propylamino-isobutyl]-carbinol (Bd. IV, S. 297) analog der vorhergehenden Verbindung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 181287; *C.* **1907 I**, 1649). — Öl. — Wirkt anästhesierend. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: ca. 164—167° (unkorr.).

Benzoesäure-[(dimethylaminomethyl)-diäthyl-carbin]-ester $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylieren des Dimethylaminomethyl-diäthyl-carbinols (Bd. IV, S. 298) (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906 I**, 1584). — Wirkt anästhesierend. — Hydrochlorid. Tafeln (aus Alkohol). F: 189°.

Benzoesäure-[methyl-(dimethylaminomethyl)-isobutyl-carbin]-ester $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylieren von Methyl-[dimethylaminomethyl]-isobutyl-carbinol (Bd. IV, S. 299) (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906 I**, 1584). — Wirkt lokal anästhesierend. — Hydrochlorid. F: 134°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Benzoesäure-[methyl-(dimethylaminomethyl)-isoamyl-carbin]-ester $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylieren von Methyl-[dimethylaminomethyl]-isoamyl-carbinol (Bd. IV, S. 300) (FOURNEAU, *C. r.* **138**, 767; RIEDEL, D. R. P. 169746, 169787; *C.* **1906 I**, 1584, 1682). — Zur Bestimmung der Affinitätskonstante vgl. VELEY, *Soc.* **93**, 2132; **95**, 736. — Wirkt anästhesierend (F.; R.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Von bitterem, beißendem Geschmack (R.); F: 138°; unlöslich in Aceton, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F.; R.). — Chloroplatinat. F: 178° (R.).

Dibenzoat des γ-Dimethylamino-propylenglykols, Dimethyl-[β.γ-dibenzoyloxy-propyl]-amin $C_{19}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt γ-Dimethylamino-propylenglykol (Bd. IV, S. 302) mit Benzoylchlorid in äther.

Lösung, zersetzt das entstandene Produkt mit Kaliumcarbonat, erhitzt das Öl mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 125° und zersetzt das salzsaure Salz wieder mit Kaliumcarbonat (ROTH, *B.* **15**, 1153). Durch Schütteln von γ-Dimethylamino-propylenglykol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **93**, 1799). — Zähes Öl. — Wirkt lokal anästhesierend (P.). — $C_{19}H_{21}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Essigester). F: 179° bis 180°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (P.). — $C_{19}H_{21}O_4N + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°; schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol (P.). — Pikrat $C_{19}H_{21}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 178—179° (P.). — $C_{19}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (P.). — $2C_{19}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 174—176°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (P.).

Trimethyl-[β.γ-dibenzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, Dibenzoat des Homoisomuscarins $C_{20}H_{25}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumchlorid (Bd. IV, S. 302) beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 150—160° (E. SCHMIDT, HARTMANN, *A.* **337**, 104). Das Bromid entsteht aus dem Dibenzoat des γ-Dimethylamino-propylenglykols (S. 176) und Methylbromid (PYMAN, *Soc.* **93**, 1799). — Salze. $C_{20}H_{24}O_4N\cdot Br + H_2O$. Tafeln (aus Essigester). F: 94—95°; leicht löslich in Wasser, Alkohol (P.). — $2C_{20}H_{24}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlicher Niederschlag. F: 191° (E. SCH., H.).

Monobenzoat des γ-Diäthylamino-propylenglykols, Diäthyl-[β-oxy-γ-benzoyloxy- oder γ-oxy-β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{14}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_3H_5(OH)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus äquimolekularen Mengen von γ-Diäthylamino-propylenglykol (Bd. IV, S. 302) und Benzoylchlorid in äther. Lösung; man zerlegt es mit Kaliumcarbonat (ROTH, *B.* **15**, 1152). — Dickflüssig. — Pikrat $C_{14}H_{21}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. In Wasser sehr wenig löslich.

Dibenzoat des γ-Diäthylamino-propylenglykols, Diäthyl-[β.γ-dibenzoyloxy-propyl]-amin $C_{21}H_{25}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ-Diäthylamino-propylenglykol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **93**, 1800). — Zähes Öl. Wirkt lokal anästhesierend. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$. Tafeln (aus Essigester). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Essigester. — $C_{21}H_{25}O_4N + HNO_3$. Nadeln (aus Essigester). F: 123—124°. Schwer löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, Essigester. — Saures Oxalat $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 120—121°. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139—140°. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{21}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 176—177°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-Benzoyloxy-β-dimethylamino-isobuttersäure $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot N(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure (Bd. IV, S. 516) und Benzoesäureanhydrid bei 100° (FOURNEAU, *Bl.* [4] **5**, 236). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 182°. Löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem absol. Alkohol, ziemlich in heißem Alkohol. — Ziemlich beständig gegen Mineralsäuren, wird durch Alkalien dagegen leicht verseift.

Methylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot N(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-methylester (Bd. IV, S. 516) und Benzoylchlorid in Benzollösung (POULENC frères, FOURNEAU, D. R. P. 198306, 202167; *C.* **1908 I**, 1957; **1908 II**, 1219; FOU., *Bl.* [4] **5**, 238, 240). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{75}: 220° (P. fr., FOU., D. R. P. 202167). — $C_{14}H_{19}O_4N + HCl$. Krystallwasserhaltige Tafeln (aus Aceton + Äther). Schmilzt wasserhaltig bei 95°, wasserfrei bei 150° (Zers.) (FOU.); Nadeln (aus Alkohol-Äther); F: 149—150° (P. fr., FOU.). Leicht löslich in heißem Aceton und Alkohol (FOU.; P. fr., FOU.). Wirkt stark anästhesierend bei geringer Toxizität (FOU.; P. fr., FOU.).

Äthylester $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot N(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester (Bd. IV, S. 516) und Benzoylchlorid in Benzollösung (POULENC frères, FOURNEAU, D. R. P. 198306, 202167; *C.* **1908 I**, 1957; **1908 II**, 1219; FOU., *Bl.* [4] **5**, 238, 240). — Sirup. Kp_{42}: 210° (P. fr., FOU., D. R. P. 202167). Unlöslich in Wasser (P. fr., FOU., D. R. P. 202167). — $C_{15}H_{21}O_4N + HCl$. Tafeln, F: 155° (FOU.); Nadeln (aus Alkohol-Äther), F: 137°; leicht löslich in Alkohol, Aceton (P. fr., FOU., D. R. P. 202167). Wirkt stark anästhesierend bei geringer Toxizität (FOU.; P. fr., FOU.).

Isoamylester $C_{18}H_{27}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Benzoylierung von inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-isoamylester (Bd. IV, S. 517) mit Benzoylchlorid in Benzol (POULENC frères, FOURNEAU, D. R. P. 198306, 202167; *C.* **1908** I, 1957; **1908** II, 1219). — Flüssig. Kp_{27}: 213°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Benzol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und siedendem Benzol, schwer in kaltem Benzol.

[β-Benzoyloxy-äthyl]-quecksilberjodid $C_9H_9O_2IHg = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgI$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-quecksilberjodid (Bd. IV, S. 685) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (SAND, *B.* **34**, 1390). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°. Unlöslich in Wasser, Tlkalien, sonst leicht löslich. — Entwickelt mit rauchender Salzsäure von gewöhnlicher Aemperatur nur sehr langsam Äthylen.

[β.γ-Dibenzoyloxy-propyl]-quecksilberjodid $C_{17}H_{15}O_4IHg = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot HgI$. *B.* Aus [β.γ-Dioxy-propyl]-quecksilberjodid (Bd. IV, S. 686) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (SAND, *B.* **34**, 1393). — F: 100°. — Wird von rauchender Salzsäure nicht zerlegt.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und Wasserstoffsuperoxyd.

Benzoylwasserstoffsuperoxyd, Benzopersäure $C_7H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$. *B.* Neben Dibenzoylperoxyd beim Schütteln von 24 g Benzoesäureanhydrid mit einer auf 0° abgekühlten Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm 2,6%igem Wasserstoffsuperoxyd (CLOVER, RICHMOND, *Am.* **29**, 202). Das Natriumsalz entsteht neben Benzoesäureäthylester bei Einw. von Natriumäthylat auf Dibenzoylsuperoxyd (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 858). — *Darst.* Eine äther. Lösung von Dibenzoylperoxyd wird mit einer alkoh. Lösung von 1 At.-Gew. Natrium versetzt, worauf das Natriumsalz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds ausfällt, während Benzoesäureäthylester in Lösung bleibt; man schüttelt mit Wasser zur Lösung des Niederschlages, extrahiert aus der wäßr. Lösung den Ester mit Äther, säuert an, nimmt das abgeschiedene Benzoylwasserstoffsuperoxyd mit Chloroform auf, trocknet die Chloroformlösung mit Natriumsulfat, dampft sie im Vakuum im CO_2-Strom ein und reinigt das zurückgebliebene, noch etwas benzoesäurehaltige Superoxyd durch Überführung in das Bariumsalz (B., V., *B.* **33**, 1575). — Blätter (aus stark abgekühltem Benzin). Riecht durchdringend stechend, ähnlich der unterchlorigen Säure (B., V., *B.* **33**, 1577). F: 41—43°; sehr flüchtig; sublimiert im Exsiccator; destilliert im Vakuum zum Teil unzersetzt; Kp_{13-15}: 97—110°; ist mit Wasserdampf flüchtig (B., V., *B.* **33**, 1576). Nicht hygroskopisch, zerfließt aber mit Wasser zu einem Öl, welches sich nur wenig in Wasser löst (B., V., *B.* **33**, 1576). Wenig löslich in Benzin, leicht in anderen organischen Flüssigkeiten (B., V., *B.* **33**, 1576). — Benzoylwasserstoffsuperoxyd zersetzt sich beim Erhitzen auf 80—100° unter Entwicklung von Gasen (darunter etwas Sauerstoff) und Bildung von Benzoesäure; verpufft beim Erhitzen im Reagensrohr nur schwach (B., V., *B.* **33**, 1577). Entfärbt Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure (B., V., *B.* **33**, 1577). Wird durch Reduktionsmittel (Zinkstaub + Essigsäure, schweflige Säure) leicht in Benzoesäure verwandelt (B., V., *B.* **33**, 1578). Benzoylwasserstoffsuperoxyd ist ein starkes Oxydationsmittel, es oxydiert Chlorwasserstoff zu Chlor, scheidet aus Jodkaliumlösung sofort Jod aus und entfärbt rasch Indigolösung (B., V., *B.* **33**, 1578). — Octylen (Bd. I, S. 221) wird in Octylenoxyd (Syst. No. 2362) übergeführt; analog verläuft die Oxydation anderer ungesättigter Verbindungen (PRILESCHAJEW, *B.* **42**, 4812). Benzaldehyd wird rasch zu Benzoesäure oxydiert (B., V., *B.* **33**, 1578). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylwasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol.-Gew. Anilin wird Azobenzol, von 2 Mol.-Gew. Benzoylwasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol.-Gew. Anilin Nitrosobenzol gebildet; daneben entstehen geringe Mengen Nitrobenzol (PR.; vgl. B., V., *B.* **33**, 1578). — Benzoylwasserstoffsuperoxyd wird beim Stehen mit Wasser allmählich zu Benzoesäure und Wasserstoffsuperoxyd hydrolysiert (CL., RI., *Am.* **29**, 202). Liefert mit Essigsäureanhydrid Acetyl-benzoyl-peroxyd (B., V.). Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat entsteht Dibenzoylperoxyd (B., V., *B.* **33**, 1581). — Benzoylwasserstoffsuperoxyd zeigt starke keimtötende Wirkung (FREER, NOVY, *C.* **1904** I, 803).

Saures Natriumsalz. *B.* Aus dem neutralen Salz (s. u.) durch Einleiten von CO_2 in die kalte konz. Lösung (B., V., *B.* **33**, 1579). Blättrige Krystalle. Sehr unbeständig. Zersetzt sich unter Sauerstoffentwicklung in Dibenzoylperoxyd und Natriumbenzoat. — Neutrales Natriumsalz $NaC_7H_5O_3$. *B.* s. o. bei Benzoylwasserstoffsuperoxyd. Pulver. Leicht löslich in Wasser; sehr unbeständig; verwandelt sich beim Liegen an der Luft in ein Gemisch von Dibenzoylperoxyd und Natriumbenzoat; beim Stehenlassen in natronalkalischer Lösung werden Benzoesäure und Wasserstoffsuperoxyd gebildet (B. V., *B.* **33**, 1578). —

$Ba(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser; etwas beständiger als das Natriumsalz (B., V., *B.* **33**, 1580).

Acetyl-benzoyl-superoxyd, Acetyl-benzoyl-peroxyd $C_9H_8O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 2—4-tägigem Stehen einer Mischung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1—2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid und Sand in Schalen an der Luft (NEF, *A.* **298**, 284). Die Oberflächenwirkung des Sandes ist bei dieser Bildung wesentlich; statt Sand können auch Streifen Filtrierpapiers oder verschiedener Metalle als Kontaktkörper dienen (FREER, NOVY, *Am.* **27**, 173; vgl. JORISSEN, RINGER, *C.* **1905** I, 817; *J. pr.* [2] **72**, 176). Aus Benzoylwasserstoffsuperoxyd und Essigsäureanhydrid (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 1581). Acetyl-benzoyl-peroxyd entsteht neben Dibenzoylperoxyd beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Acetylwasserstoffsuperoxyd mit Benzoylchlorid und überschüssigem Natriumacetat (CLOVER, RICHMOND, *Am.* **29**, 189). — *Darst.* Man läßt ein Gemisch von 2 g Benzaldehyd, 4 g Essigsäureanhydrid und 50 g Sand in einer Porzellanschale von ca. 15 cm Durchmesser 4 Tage im diffusen Licht an der Luft stehen. Man extrahiert mit Äther, wäscht die äther. Lösung mit Sodalösung, trocknet mit Chlorcalcium und verdunstet den Äther. Das verbleibende Öl erstarrt beim Kratzen sofort; man krystallisiert aus Ligroin um (NEF, *A.* **298**, 284). Man tränkt Filtrierpapierstreifen mit einer Mischung gleicher Teile Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid und setzt sie in einem Glasgefäß der Einw. eines trocknen Luftstromes aus, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist; man extrahiert sie dann mit niedrig siedendem Petroläther, schüttelt die Lösung zur Entfernung von Benzoesäure mit wenig Sodalösung, dampft die Petrolätherlösung bei einer Temperatur unterhalb 80° auf ein kleines Volum ein und stellt in eine Kältemischung, worauf das Peroxyd auskrystallisiert (FR., NO., *Am.* **27**, 177).

Nadeln (aus Ligroin). Geruchlos (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 1574; FREER, NOVY, *Am.* **27**, 178). F: 37—39° (NEF, *A.* **298**, 283), 40—41° (FR., NO.). 1 Liter Wasser löst bei 25° 0,639 g (FR., NO.). — Acetyl-benzoyl-peroxyd ist in reinem Zustande beständig, zersetzt sich aber in Gegenwart von Feuchtigkeit, sowie von Spuren von Alkohol, Äther oder Säuren, indem es sich verflüssigt und dann allmählich Dibenzoylperoxyd abscheidet (FR., NO.). Explodiert bei 85—100° heftig (NEF). Beim Erhitzen in Benzaldehyd oder Xylol entstehen außer einem flüssigen Gemisch CO_2 und CH_4 (FR., NO.). Wird von konz. Schwefelsäure explosionsartig zersetzt (NEF). Unverändert löslich in kalter konz. Salpetersäure (NEF). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Kälte entsteht Acetyl-[3-nitro-benzoyl]-peroxyd (NEF). Das reine Acetyl-benzoyl-peroxyd wirkt nicht oxydierend, wohl aber die wäßr. Lösung infolge von Hydrolyse (B., V.; FR., NO.). Die Hydrolyse durch Wasser bewirkt Bildung von Essigsäure und Benzoylwasserstoffsuperoxyd; das letztere wirkt weiter auf noch unverändertes Acetyl-benzoyl-peroxyd ein unter Bildung von Acetylwasserstoffsuperoxyd und Dibenzoylperoxyd (CLOVER, RICHMOND, *Am.* **29**, 200; vgl. FR., NO.; PARKE DAVIS & Co., D. R. P. 756998; *C.* **1905** I, 57). Durch verd. Natronlauge in der Kälte entstehen langsam Benzoesäure, Natriumperoxyd, Sauerstoff und geringe Mengen von Dibenzoylperoxyd (NEF). 10%ige Sodalösung greift bei 50° nur langsam an; es entsteht dabei Dibenzoylperoxyd (JORISSEN, RINGER, *C.* **1905** I, 817; *J. pr.* [2] **72**, 175, 176; vgl. NEF; B., V.). Einw. von Natriumäthylatlösung auf die äther. Lösung des Acetyl-benzoyl-peroxyds bei —12° liefert Benzoylwasserstoffsuperoxyd und Benzoesäure (FR., NO.). — Acetyl-benzoyl-peroxyd zeigt keimtötende Wirkung (FR., NO.) und findet unter dem Namen „Benzozon" (vgl. *C.* **1902** II, 760) pharmazeutische Verwendung.

Dibenzoylperoxyd, Benzoylperoxyd, Benzoylsuperoxyd $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, HAUENSTEIN, *B.* **42**, 1842. — *B.* Aus Benzoesäureanhydrid mit Bariumsuperoxydhydrat (BRODIE, *Soc.* **17**, 268; *Ann. d. Physik* **121**, 376), oder mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in 2,6%igem Wasserstoffsuperoxyd (CLOVER, RICHMOND, *Am.* **29**, 202). Beim mehrstündigen Erwärmen von Acetyl-benzoyl-peroxyd mit 10%iger Sodalösung auf 50° (JORISSEN, RINGER, *C.* **1905** I, 817; *J. pr.* [2] **72**, 176). Aus Benzoylchlorid mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge (v. PECHMANN, VANINO, *B.* **27**, 1511), mit wäßr. Natriumsuperoxydlösung (NENCKI, ZALESKI, *H.* **27**, 493), mit Bariumsuperoxydhydrat (BRODIE, *Soc.* **17**, 269; *Ann. d. Physik* **121**, 377; *J.* **1863**, 316), mit Bariumsuperoxydhydrat in Gegenwart von Wasser (SONNENSCHEIN, *M.* **7**, 522 Anm.). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Benzoylwasserstoffsuperoxyd (S. 178) und Natriumdicarbonat (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 1581). — *Darst.* Man schüttelt 100 ccm 10%iger Wasserstoffsuperoxydlösung mit der nötigen Menge Natronlauge und Benzoylchlorid unter Kühlung, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrt und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist und krystallisiert den Niederschlag aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser um (v. PE., VA., *B.* **27**, 1511; vgl. BA., VI., *B.* **33**, 1575). — Zu der Lösung von 20 g Natriumsuperoxyd in 150—200 ccm Wasser von 0° werden in kleinen Portionen unter Abkühlen 50 g Benzoylchlorid gegeben; das abgesaugte Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert (NE., ZA., *H.* **27**, 493). Man tröpfelt 100 g Benzoylchlorid in dem doppelten Volum Aceton zu einer Lösung von 40 g Natriumsuperoxyd in 400 ccm Eiswasser unter

Kühlung (GAMBARJAN, *B.* **42**, 4008). — Man verrührt Benzoylchlorid mit wenig Wasser und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Bariumsuperoxydhydrat, pulverisiert nach 8—10 Stdn. die entstandene harte Masse, wäscht zur Entfernung von $BaCl_2$ mit Wasser, zur Entfernung von Benzoesäure mit verd. Na_2CO_3-Lösung, trocknet den Rückstand über Schwefelsäure im Vakuum und krystallisiert ihn mehrmals aus siedendem Äther um (ORNDORFF, WHITE, *Ph. Ch.* **12**, 68).

Krystalle (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (MILLER, *Soc.* **17**, 270; *Ann. d. Physik* **121**, 378; *J.* **1863**, 316; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 221). Geruchlos (NEF, *A.* **298**, 287; BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 1574). F: 103,5° (Zers.) (BRODIE, *Soc.* **17**, 270; *Ann. d. Physik* **121**, 379; *J.* **1863**, 317), 106—108°, bei raschem Erhitzen 110° (BA., VI.). Verflüchtigt sich zum Teil beim Kochen mit Wasser (VANINO, *B.* **30**, 2003). Kaum spurenweise in Wasser löslich (BA., VI.). Löslich in Äther und Benzol (BRO.), schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin (NEF). Löslich in 39,5 Tln. CS_2 von 15° (BRO.). — Dibenzoylperoxyd verpufft beim Erhitzen (BRO.). Wird die Reaktion durch Zusatz von Sand gemäßigt, so erfolgt Zersetzung unter CO_2-Entwicklung, Bildung von Benzoesäure, Harz (BRO.) und geringen Mengen Diphenyl (LIPPMANN, *M.* **7**, 523). Dibenzoylperoxyd entfärbt nicht Kaliumpermanganatlösung (VANINO, THIELE, *B.* **29**, 1726). Gibt in äther. Lösung mit Platinmohr und Wasserstoff Benzoesäure und etwas Hexahydrobenzoesäure (WILLSTÄTTER, HAUENSTEIN, *B.* **42**, 1850). Wird von Zink und Salzsäure sowie von Natriumamalgam in der Kälte nur schwer angegriffen (VA., *B.* **30**, 2003). Wirkt nicht auf Kaliumjodid oder Indigotinktur ein (BA., VI.). Beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung erfolgt keine Schwefelabscheidung (VA., THIE.). Eine Lösung von Phenylendiamin wird durch Dibenzoylperoxyd langsam gerötet (SCHAER, *A.* **323**, 75). Die Oxydationswirkungen des Dibenzoylsuperoxyds werden durch kleine Mengen von schwefliger Säure, Hydroperoxyd oder kolloidalem Platin begünstigt (SCH.). Mit Halogenen erfolgt heftige Reaktion; arbeitet man in CS_2-Lösung, so erhält man mit Brom oder Jod Benzoesäure und Halogenbenzoesäuren (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1046). Ist gegen Salzsäure (D: 1,19) bei 120° beständig (VA.). Scheidet aus HBr und HI beim Erwärmen in stürmischer Reaktion Halogen ab (VA.). Wird von verd. Schwefelsäure nur langsam verändert (NEF), von konz. Schwefelsäure explosionsartig zersetzt (VA.; VA., U.). Bildet mit konz. Salpetersäure Bis-[3-nitro-benzoyl]-peroxyd (S. 381), neben Nitrobenzoesäuren und Benzoesäure (BRO.; VA.). Bis-[3-nitro-benzoyl]-peroxyd entsteht auch beim Lösen von Dibenzoylperoxyd in einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure unter Kühlung (VA., U.). Dibenzoylperoxyd gibt mit alkoh. Ammoniak benzoesaures Ammonium (VA., THIE.). Wird von Natronlauge selbst beim Sieden nur sehr langsam verändert (NEF). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Sauerstoff und Kaliumbenzoat (BRO.). Wird durch Bariumperoxyd in Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzt (BRO.). — Amylen (Bd. I, S. 214), mit Dibenzoylperoxyd im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, liefert ein nicht unzersetzt flüchtiges Öl, das von alkoh. Kalilauge in Benzoesäure und ein Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ (Syst. No. 2362) zerlegt wird (LIPPMANN, *M.* **5**, 562). Dibenzoylperoxyd liefert beim Erhitzen mit Benzol im geschlossenen Rohr auf 140° CO_2, etwas Diphenyl, Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid und Harz (LI., *M.* **7**, 522). Beim Erhitzen mit Toluol entsteht unter CO_2-Entwicklung und Harzbildung ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ (Bd. V, S. 643) und ebenso mit m-Xylol unter CO_2-Entwicklung und Harzbildung ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ (Bd. V, S. 650) (LI., *M.* **7**, 524). Dibenzoylperoxyd gibt in äther. Lösung mit Natriumäthylatlösung das Natriumsalz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds und Benzoesäureäthylester (BA., VI.). Wird von Formaldehyd in alkal. Lösung unter CO_2-Entwicklung reduziert (VA.). Trägt man Dibenzoylperoxyd in konz. Schwefelsäure ein und versetzt das Gemisch mit wäßr. Formaldehydlösung, so entsteht eine blutrote Färbung, die mit viel Wasser verschwindet (GOLODETZ, *Ch. Z.* **32**, 245). Beim Erhitzen von Dibenzoylperoxyd mit Cyankalium erfolgt Detonation (VA.). Mit Anilin entsteht Benzanilid (GAMBARJAN, *B.* **42**, 4007). Mit Diphenylamin in Chloroformlösung wird ein N-Benzoyl-2-oxydiphenylamin $C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 1833) und Benzoesäure gebildet (GAM.). Mit Phenylhydrazin in Äther entstehen N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin (Syst. No. 2013) und Benzoesäure (VA., THIE.).

Dibenzoylperoxyd wirkt anästhesierend und desinfizierend (LOEWENHART, *C.* **1905** II, 785). Desinfektionskraft: FREY, VANINO, *P. C. H.* **40**, 209. — Dibenzoylperoxyd wird, an Hunde verfüttert, im Organismus teilweise gespalten und als Hippursäure ausgeschieden (NENCKI, ZALESKI, *H.* **27**, 494). — Dibenzoylperoxyd wird unter dem Namen „Lucidol" als Fett- und Ölbleichmittel verwendet (LÜDECKE, *C.* **1908** II, 1301).

Verbindung $C_{14}H_{10}O_4S_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2S_2$. *B.* Beim Schütteln von Silberbenzoat mit S_2Cl_2 in Äther (DENHAM, *Soc.* **95**, 1237, 1238). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 und Eisessig, weniger löslich in Petroläther. — Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser. Zerfällt beim Aufbewahren unter Gelbfärbung in Benzoesäureanhydrid, Schwefel und SO_2.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und anorganischen Säuren.

Benzoylsulfomonopersäure $C_7H_6O_6S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von Benzoylchlorid in die durch Kalilauge annähernd neutral gehaltene Lösung von sulfomonopersaurem Kalium bei 0° (WILLSTÄTTER, HAUENSTEIN, *B.* **42**, 1846). — Die Säure wurde nicht isoliert. Sie ist in wäßr.-mineralsaurer Lösung beständig, in alkal. Lösung unbeständig. — $KC_7H_5O_6S$. Prismen mit 1 Mol. H_2O aus Wasser von 50° bis 55°; wasserfreie hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser mit neutraler Reaktion. Das wasserfreie Salz verpufft leicht beim Reiben, das wasserhaltige explodiert beim Erwärmen auf 70—80°. Beim Schütteln mit Schwefelsäure in Äther erfolgt Spaltung in Benzoylwasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure. Wird durch wäßr. Alkali in Benzoesäure und Sulfomonopersäure gespalten. Gibt mit Ferrosulfatlösung intensiv violette Färbung.

Salpetrigsäure-benzoesäure-anhydrid, Benzoylnitrit $C_7H_5O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Silberbenzoat unter Kühlung (FRANCESCONI, CIALDEA, *G.* **34** I, 444). — Gelbes Öl. Höchst unbeständig; wird durch Licht oder Wärme in Benzoesäureanhydrid und N_2O_3, durch Feuchtigkeit in Benzoesäureanhydrid und salpetrige Säure zersetzt.

Verbindung $C_7H_5O_3N$ (?) $= C_6H_5 \cdot CO \cdot NO_2$ (?) s. S. 318.

Salpetersäure-benzoesäure-anhydrid, Benzoylnitrat $C_7H_5O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von überschüssigem trocknem Silbernitrat in Benzoylchlorid bei —15° unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit (FRANCIS, *Soc.* **89**, 1; *B.* **39**, 3798). — Gelbes Öl. — Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich in Benzoesäureanhydrid und wahrscheinlich N_2O_5 (F., *B.* **39**, 3799). Lagert sich in Nitrobenzollösung allmählich in m-Nitro-benzoesäure um (F., *Soc.* **89**, 2; *B.* **39**, 3799). Explodiert bei raschem Erhitzen; bei langsamem Erhitzen auf 100° entstehen Benzoesäureanhydrid, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff (F.). Reagiert mit Benzol, Toluol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung von Benzoesäure und Bildung von Mononitro-Substitutionsprodukten dieser Kohlenwasserstoffe (F., *Soc.* **89**, 3; *B.* **39**, 3801). Liefert mit Äthylalkohol Äthylnitrat und Benzoesäure (F., *Soc.* **89**, 3; *B.* **39**, 3801). Mit Phenol in CCl_4-Lösung entsteht ein Gemisch von o- und p-Nitro-phenol, mit Anisol erhält man glatt o-Nitro-anisol, mit Phenetol o-Nitro-phenetol (F., *B.* **39**, 3801). Thiophenol wird von Benzoylnitrat zu Diphenyldisulfid oxydiert (F., *B.* **39**, 3803). Mit Anilin in Petroläther entsteht Benzanilid und Anilinnitrat, mit Methylanilin in Petroläther unter Kühlung Benzoesäure und Methyl-phenyl-nitramin $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ (Syst. No. 1666) (F., *Soc.* **89**, 3; BUTLER, *B.* **39**, 3804).

Diäthyldithiophosphinigsäure-benzoesäure-anhydrid $C_{11}H_{15}OS_2P = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot PS(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Benzoylierung der Diäthyldithiophosphinigsäure (Bd. IV, S. 593) nach SCHOTTEN-BAUMANN (A. W. HOFMANN, MAHLA, *B.* **25**, 2442). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 54°.

Arsenigsäure-benzoesäure-anhydrid, Arsentribenzoat $C_{21}H_{15}O_6As = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3As$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit As_2O_3 im geschlossenen Rohr auf 200° (POHL, *B.* **22**, 974). Beim Schmelzen des Arsenigsäure-essigsäure-anhydrids (Bd. II, S. 172) mit Benzoesäure (PICTET, BON, *Bl.* [3] **33**, 1143). — Krystalle. F: 155° (PI., B.). Leicht löslich in $CHCl_3$, weniger in Benzol und Essigester, sehr wenig in CS_2, CCl_4 und Petroläther (PI., B.). — Zersetzt sich an feuchter Luft rasch in Benzoesäure und As_2O_3 (Po.; PI., B.).

Trithioarsenigsäure-benzoesäure-anhydrid $C_{21}H_{15}O_3S_3As = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_3As$. *B.* Bei sehr langsamem Erwärmen von As_2S_3 mit Benzoylchlorid; man zieht das Produkt mit Alkohol oder CS_2 aus (RAYMAN, *Bl.* [2] **47**, 896). — Rosenrote Nadeln. F: 178—179°. — Löst sich unzersetzt in schwach erwärmtem NH_3; in dieser Lösung bewirkt $HgCl_2$ einen Niederschlag von Quecksilberthiobenzoat $Hg(C_7H_5OS)_2$. Bei längerem Stehen der ammoniakalischen Lösung entsteht As_2S_3. Beim Erwärmen mit Anilin erfolgt Zerlegung unter Bildung von As_2S_3 und Benzanilid.

Borsäure-benzoesäure-anhydrid, Bortribenzoat $C_{21}H_{15}O_6B = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3B$. *B.* Aus Benzoesäure oder Benzoylchlorid und Borsäure-essigsäure-anhydrid (PICTET, GELEZNOW, *B.* **36**, 2224). Aus Benzoylchlorid und Borsäure (P., G.). — Nadeln (aus Benzol). F: 145°. Leicht löslich in Aceton, unlöslich in der Kälte in Chloroform, Äther, Benzol, CS_2, Petroläther und CCl_4.

Benzoesäurefluorid, Benzoylfluorid $C_7H_5OF = C_6H_5 \cdot COF$. *B.* Durch Übergießen von gepulvertem saurem Kaliumfluorid $KF + HF$ mit Benzoylchlorid (BORODIN, *C. r.* **55**,

555; *A.* **126**, 60). Aus Benzoylchlorid und überschüssigem AgF im geschlossenen Rohr bei 190° (GUÉNEZ, *Bl.* [3] **5**, 887). Aus Benzoylchlorid und ZnF_2 in der Kälte (MESLANS, GIRARDET, *Bl.* [3] **15**, 878). — Heftig riechende Flüssigkeit. Kp_{745}: 161,5° (Bo.); Kp: 145° (GUÉ.), 154—155° (M., GI.). Schwerer als Wasser (Bo.). — Wird durch siedendes Wasser allmählich in Benzoesäure und HF zersetzt (Bo.; M., GI.). Gibt mit Alkohol den Benzoesäureäthylester (Bo.).

Benzoesäurechlorid, Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5 \cdot COCl$.

Bildung.

Bei kurzer Einw. von Aluminiumchlorid auf eine durch Sättigung von Benzol mit $COCl_2$ unter Kühlung bereitete Lösung (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* **10**, 1857; *A. ch.* [6] **1**, 521). Man gibt unter guter Kühlung eine Lösung von Oxalylchlorid in CS_2 zu einer Mischung von Benzol, CS_2 und $AlCl_3$ (STAUDINGER, *B.* **41**, 3566). Aus Benzotrichlorid mit Bleioxyd oder Zinkoxyd (HOFFMANN, V. MEYER, *B.* **25**, 213). Aus Benzylalkohol und Thionylchlorid bei 180°, neben Benzylchlorid (BARGER, *Soc.* **93**, 567). Beim Leiten von Chlor in Benzylacetat bei 150—170°, neben Acetylchlorid (SEELIG, *J. pr.* [2] **39**, 168). Beim Leiten von trocknem Chlor in Benzaldehyd (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 262; GAUTIER, *A. ch.* [6] **14**, 362). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Schwefelchlorür im geschlossenen Rohr auf 150° (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2548). Beim Leiten von Chlorwasserstoff über ein auf 200° erhitztes Gemenge von Benzoesäure und überschüssigem P_2O_5 (FRIEDEL, *C. r.* **68**, 1559; *B.* **2**, 80). Aus Benzoesäure, Chlornatrium und Natriumpyrosulfat oder Kaliumpyrosulfat bei 200° (BEKETOW, *A.* **109**, 256). Beim Eintragen von etwas mehr als 1 Tl. Benzoesäure in 2 Tle. Schwefelchlorid SCl_2, das mit gleichem Volum CS_2 versetzt wurde, unter Kühlung (CARIUS, *A.* **106**, 302). Aus wasserfreiem Natriumbenzoat und Schwefelchlorid SCl_2 bei Zimmertemperatur (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **98**, 473; *J.* **1856**, 464; CA., *A.* **106**, 299). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Thionylchlorid (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* **15**, 1627). Bei der Einw. von Chlor auf die aus Natriumbenzoat und SO_2 entstehende Verbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 210805; *C.* **1909** II, 79). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure oder 1 Mol.-Gew. Natriumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. chlorsulfonsaurem Natrium (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146690; *C.* **1904** I, 65; vgl. HEU., KÖ., *B.* **15**, 1116). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (ULLMANN, NADAI, *B.* **41**, 1871). Beim Erwärmen von Benzoesäure mit PCl_3 auf 60—120° (BÉCHAMP, *C. r.* **42**, 227; *J. pr.* [1] **68**, 492). Beim Erwärmen von Benzoesäure mit PCl_5 (CAHOURS, *A. ch.* [3] **23**, 334; *A.* **70**, 41). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf weniger als 3 Mol.-Gew. trocknes Natriumbenzoat bei gewöhnlicher Temperatur (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 291; *A.* **87**, 65). Beim Erhitzen von Silberbenzoat mit $COCl_2$ im geschlossenen Rohr im Wasserbade (V. MEYER, *A.* **156**, 271 Anm.). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäuremethylester mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 160—180° (AUTENRIETH, MÜHLINGHAUS, *B.* **40**, 751). Beim Erhitzen von Benzoesäureäthylester mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 140° (MICHAEL, *Am.* **9**, 213).

Darstellung.

Man schüttelt 50 g Benzoesäure mit 90 g pulverisiertem PCl_5, läßt nach Beendigung der Reaktion noch kurze Zeit stehen, erwärmt dann gelinde im Wasserbade und unterwirft das vollständig verflüssigte Gemisch einer zweimaligen fraktionierten Destillation (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 296).

Das käufliche Benzoylchlorid ist häufig durch Chlorbenzoylchlorid (V. MEYER, *B.* **24**, 4251), zuweilen auch durch Benzaldehyd (HOFFMANN, V. MEYER, *B.* **25**, 213) verunreinigt.

Physikalische Eigenschaften.

Stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei —1° (LIEBEN, *A.* **178**, 43). Kp_{760}: 197,2° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1205); $Kp_{749,4}$: 198—198,3° (korr.) (KOPP, *A.* **95**, 341); $Kp_{742,2}$: 193,9—194,1° (BRÜHL, *A.* **235**, 11). Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 611. D_4^{15}: 1,2291; D_{15}^{15}: 1,2187; D_{25}^{25}: 1,2112 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1205); D_4^{15}: 1,2188 (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 94); D_{19}^{19}: 1,2142 (KOPP); D_4^{20}: 1,2122 (BRÜHL). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 276. n_D^{15}: 1,55799 (LU., *Soc.* **87**, 94); n_α^{20}: 1,54751; n_D^{20}: 1,55369; n_γ^{20}: 1,58411 (BRÜHL, *A.* **235**, 11). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 784,03, bei konstantem Druck: 784,3 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 549). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1244. Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung anorganischer Reagenzien. Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge unter Kühlung entsteht Dibenzoylperoxyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (V. PECHMANN, VANINO, *B.* **27**, 1511). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die wäßr. Lösung von Natriumsuperoxyd unter Kühlung

(NENCKI, ZALESKI, *H.* **27**, 493; vgl. auch GAMBARJAN, *B.* **42**, 4008), oder auf Bariumsuperoxydhydrat (BRODIE, *Soc.* **17**, 269; *Ann. d. Physik* **121**, 377; *J.* **1863**, 316) in Gegenwart von Wasser (SONNENSCHEIN, *M.* **7**, 522 Anm.; ORNDORFF, WHITE, *Ph. Ch.* **12**, 68). Einw. von Sulfomonopersäure s. u. — Beim Leiten eines Gemisches von Benzoylchloriddämpfen und Wasserstoff über auf 220—230° erhitztes Palladiummohr erfolgt Reduktion zu Benzaldehyd (SAIZEW, *J. pr.* [2] **6**, 130). Bei der Einw. von Kupferwasserstoff entsteht Benzaldehyd (CHIOZZA, *C. r.* **36**, 632; *A.* **85**, 232). Leitet man durch flüssiges Natriumamalgam, welches mit einer Schicht Benzoylchlorid bedeckt ist, Chlorwasserstoff, so wird Benzylalkohol gebildet (LIPPMANN, *Bl.* [2] **4**, 249; *A.* **137**, 253; *J.* **1865**, 543). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid in Äther bilden sich Benzylalkohol, Benzoesäure, Benzil, $\alpha.\alpha'$-Dibenzoyloxy-stilben (Isobenzil) (S. 138) und das Dibenzoat des Hydrobenzoins (S. 136) (BRIGEL, *A.* **135**, 172; KLINGER, *B.* **16**, 994; KL., STANDKE, *B.* **24**, 1264). Bei der Einw. von Natrium auf eine äther. Lösung von Benzoylchlorid in Gegenwart geringer Mengen Wasser erfolgt Umwandlung in Benzoesäure, Benzylalkohol und Benzylbenzoat (KL., SCHMITZ, *B.* **24**, 1276). Einw. von Zink auf trocknes Benzoylchlorid: ZINCKE, *B.* **6**, 137; auf Benzoylchlorid in Äthylacetat: NORRIS, FRANKLIN, *Am.* **29**, 141. Verhalten von Benzoylchlorid beim Erhitzen mit Zinnchlorür: CASSELMANN, *A.* **98**, 235. — Beim Einleiten von Chlor in Benzoylchlorid in Gegenwart von Jod entsteht als Hauptprodukt m-Chlor-benzoylchlorid; daneben bilden sich o- und p-Chlor-benzoylchlorid und die Chloride von Dichlorbenzoesäuren (GAUTIER, *A. ch.* [6] **14**, 365). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 200° entsteht Benzotrichlorid (SCHISCHKOW, RÖSING, *C. r.* **46**, 369; *J.* **1858**, 279), neben etwas Chlorbenzotrichlorid und höher siedenden Produkten (LIMPRICHT, *A.* **134**, 55). — Benzoylchlorid wird von kaltem Wasser nur langsam, von siedendem rasch in Benzoesäure und Chlorwasserstoff zersetzt (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 263; BERTHELOT, *C. r.* **73**, 496; *Z.* **1871**, 471). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Wasser: STRAUS, HUSSY, *B.* **42**, 2171. Beim Erwärmen mit wäßr. Alkalien entsteht sofort Alkalibenzoat und Alkalichlorid (WÖ., LIE., *A.* **3**, 263). Durch Einw. von wasserfreiem Natriumcarbonat auf Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin wird Benzoesäureanhydrid gebildet (DENINGER, *J. pr.* [2] **50**, 479). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Bariumoxyd auf 140—150° (GAL, *C. r.* **56**, 361; *A.* **128**, 127). Mit den Oxyden und Carbonaten der Schwermetalle entsteht als Hauptprodukt das Benzoat des betreffenden Metalls (LACH., *B.* **18**, 2993). Bei der Einw. von saurem Kaliumfluorid KF + HF (BORODIN, *C. r.* **55**, 555; *A.* **126**, 60), oder Silberfluorid (GUÉNEZ, *Bl.* [3] **5**, 887), oder Zinkfluorid (MESLANS, GIRARDET, *Bl.* [3] **15**, 878) auf Benzoylchlorid bildet sich Benzoylfluorid. Benzoylchlorid gibt mit Jodkalium kein Benzoyljodid (THIELE, HAAKH, *A.* **369**, 146). Dieses läßt sich dagegen durch Einw. von Benzoylchlorid auf das aus Magnesium und Jod in absol. Äther entstehende Produkt erhalten (KISHNER, Ж. **41**, 654; *C.* **1909** II, 1132). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Natriumsulfid wird Dibenzoylsulfid $(C_6H_5 \cdot CO)_2S$ gebildet (FROMM, SCHMOLDT, *B.* **40**, 2862). Beim Eintragen von 20 g Benzoylchlorid in eine kalte, alkoholische mit H_2S gesättigte Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd entsteht thiobenzoesaures Kalium (KYM, *B.* **32**, 3533 Anm.). Dieses entsteht auch, wenn man eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumsulfid K_2S mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid versetzt (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* **1868**, 355; vgl. CLOËZ, *A.* **115**, 27). Vermischt man 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, das mit Äther verdünnt wurde, mit 1 Mol.-Gew. Bleisulfid und erwärmt vorsichtig im Wasserbade, so werden Dibenzoylsulfid und Dibenzoyldisulfid gebildet; bei stärkerem Erhitzen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Bleisulfid erhält man Benzoesäureanhydrid, Dibenzoylsulfid, Dibenzoyldisulfid und Dithiobenzoesäure (EN., LA., MA., *Z.* **1868**, 357; EN., LA., *Z.* **1868**, 455; vgl. LIEBIG, WÖHLER, *A.* **3**, 267). Beim Kochen von Benzoylchlorid mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ entstehen Benzoesäureanhydrid und Dibenzoyldisulfid (BINZ, MARX, *B.* **40**, 3857). Durch Einw. von Schwefelsäureanhydrid auf Benzoylchlorid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht Benzoesäure-m-sulfonsäure (ENGELHARDT, *Z.* **1864**, 43). Überschüssige konzentrierte Schwefelsäure erzeugt in der Kälte die (nicht isolierte) Benzoylschwefelsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$; erwärmt man überschüssiges Benzoylchlorid mit Schwefelsäure, so entsteht Benzoesäure-m-sulfonsäure (OPPENHEIM, *B.* **3**, 736). Durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Silbersulfat auf 140—150° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißem Wasser erhält man Benzoesäure-m-sulfonsäure (KÄMMERER, CARIUS, *A.* **131**, 156; vgl. ADOR, OPPENHEIM, *B.* **3**, 738; KÄMMERER, *B.* **4**, 219). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die durch Kalilauge neutral gehaltene Lösung von Sulfomonopersäure bei 0° entsteht Benzoylsulfomonopersäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot SO_3H$ (S. 181) (WILLSTÄTTER, HAUENSTEIN, *B.* **42**, 1846). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit gepulvertem Natriumnitrit entsteht Benzoesäureanhydrid (MINUNNI, CABERTI, *G.* **20**, 655). Benzoylchlorid gibt mit $AgNO_3$ bei —15° unter Ausschluß von Feuchtigkeit Benzoylnitrat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$ (S. 181) (FRANCIS, *Soc.* **89**, 1; *B.* **39**, 3798). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Bleinitrat entsteht Benzoesäureanhydrid (LACHOWICZ, *B.* **17**, 1282); ebenso reagieren die Nitrate anderer Schwermetalle, während die Nitrate der alkalischen Erden

sich indifferent verhalten (LA., *B.* **18**, 2992). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit As_2O_3 im geschlossenen Rohr auf 200° entsteht Arsenigsäure-benzoesäure-anhydrid $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3As$ (S. 181) (PÖHL, *B.* **22**, 974). Benzoylchlorid wirkt schon bei schwachem Erwärmen lebhaft auf As_2S_3 unter Bildung des Trithioarsenigsäure-benzoesäure-anhydrids $(C_6H_5\cdot CO\cdot S)_3As$ (S. 181) (RAYMAN, *Bl.* [2] **47**, 896). Mit Borsäure erhält man Borsäure-benzoesäure-anhydrid $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3B$ (S. 181) (PICTET, GELEZNOW, *B.* **36**, 2225). — Benzoylchlorid liefert beim Einleiten von trocknem Ammoniak (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 268), oder beim Schütteln mit wäßr. Ammoniak (LEHMANN, *H.* **17**, 405), oder beim Vermischen seiner alkoh. Lösung mit wäßr. Ammoniak (LAURENT, *Gm.* **3**, 114) Benzamid. Läßt man ein Gemisch von Benzoylchlorid mit festem Ammoniumcarbonat stehen, so wird Benzamid (GERHARDT, CHIOZZA, *C. r.* **37**, 88; *A. ch.* [3] **46**, 135; *J.* **1853**, 463) neben wenig Dibenzamid und Tribenzamid (JAFFÉ, *B.* **25**, 3120) gebildet. Beim Eintragen von mit Äther befeuchtetem Kaliumamid in die ätherische Lösung von Benzoylchlorid erhält man Benzamid und Dibenzamid (BAUMERT, LANDOLT, *A.* **111**, 5). Beim Digerieren von Benzoylchlorid mit Sulfimidsilber $(SO_2NAg)_3$ in Benzol oder Chloroform wird Tribenzoyl-trisulfimid $C_6H_5\cdot CO\cdot N{<}{SO_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \atop SO_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)}{>}SO_2$ (S. 269) gebildet (HANTZSCH, HOLL, *B.* **34**, 3445). Beim Eintragen von Benzoylchlorid in wäßr. Hydroxylaminlösung erhält man Benzhydroxamsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ (S. 301) und Dibenzhydroxamsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 303) (LOSSEN, *A.* **161**, 348; vgl. HEINTZ, *Z.* **1869**, 733). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Toluollösung auf salzsaures Hydroxylamin entsteht neben Dibenzhydroxamsäure und anderen Produkten β-Tribenzhydroxylamin (S. 315) (Lo., *A.* **161**, 347, 360). Einw. auf O-Äthyl-hydroxylamin s. S. 185. Einw. auf N-Alkyl-hydroxylamine s. S. 192. Beim Schütteln einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat entsteht Monobenzoylhydrazin $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (CURTIUS, STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 296). Schüttelt man eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat in einer wäßr. Lösung von 4 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd mit Benzoylchlorid, so wird N.N'-Dibenzoyl-hydrazin gebildet (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 328). Benzoylchlorid gibt mit Natriumazid in siedendem Benzol Phenylisocyanat (SCHROETER, *B.* **42**, 3359).

Beispiele für die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen. Bei der Einw. von Zink auf ein Gemenge von Benzol und Benzoylchlorid entstehen Benzoesäure, geringe Mengen Benzophenon und eine in roten Nadeln krystallisierende, bei 145—146° schmelzende Verbindung (ZINCKE, *B.* **6**, 137; vgl. auch GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1243). Durch Einw. von Benzol auf Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Benzophenon (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 510). Benzoylchlorid gibt in CS_2-Lösung mit 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ die Additionsverbindung $C_6H_5\cdot COCl + AlCl_3$ (S. 194) (PERRIER, *Bl.* [3] **9**, 1050), welche mit 1 Mol.-Gew. Benzol in CS_2-Lösung unter Entwicklung von HCl die Additionsverbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5 + AlCl_3$ (s. bei Benzophenon, Bd. VII, S. 411, 414) liefert (BOESEKEN, *R.* **19**, 21). Auch durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzol in Gegenwart von $SbCl_3$ auf 140—200° erhält man Benzophenon (COMSTOCK, *Am.* **18**, 550). Benzophenon entsteht ferner durch Einw. von sublimiertem $FeCl_3$ auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Benzol (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1768). Benzoylchlorid gibt, in CS_2-Lösung mit 1 Mol.-Gew. $FeCl_3$ erhitzt, die Additionsverbindung $C_6H_5\cdot COCl + FeCl_3$ (S. 194), die mit überschüssigem siedendem Benzol HCl und die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5 + FeCl_3$ (s. bei Benzophenon, Bd. VII, S. 414) liefert (BOE., *R.* **22**, 316; vgl. NE., *B.* **32**, 2415). Benzoylchlorid reagiert in äther. Lösung mit Natriumphenyl (Bd. V, S. 197) in Benzol unter Bildung von Triphenylcarbinol (ACREE, *Am.* **29**, 596). Durch Einw. von Zink auf Benzoylchlorid in siedendem Toluol erhält man in geringer Menge 4-Methyl-benzophenon (GRU., ME., *B.* **6**, 1243). Durch Behandlung eines Gemisches von Benzoylchlorid und Toluol mit $AlCl_3$ in CS_2 entstehen 2-Methyl-benzophenon und in überwiegender Menge 4-Methyl-benzophenon (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 466). Beide Ketone entstehen auch aus Benzoylchlorid und Toluol in Gegenwart von $SbCl_3$ bei 140—200° (COM., *Am.* **18**, 551). Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ vgl. STEELE, *Soc.* **83**, 1470. Benzoylchlorid reagiert mit der Natriumverbindung des Phenylacetylens in Äther unter Bildung von Phenyl-benzoylacetylen $C_6H_5\cdot CO\cdot C{:}C\cdot C_6H_5$ (NEF, *A.* **308**, 276). Beim Eintragen von Zink in ein siedendes Gemisch von Benzoylchlorid und Naphthalin werden Phenyl-α-naphthyl-keton und Phenyl-β-naphthyl-keton gebildet (GRU., ME., *B.* **6**, 1238, 1240). Diese beiden Ketone erhält man auch aus Benzoylchlorid und Naphthalin in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 125° (ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 338), oder in Gegenwart von $AlCl_3$ (ROSPENDOWSKI, *C. r.* **102**, 872; ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 341) in CS_2 (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 503; MONTAGNE, *R.* **26**, 281). Durch Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Diphenyl entstehen 4-Benzoyl-diphenyl und 4.4'-Dibenzoyl-diphenyl (WOLF, *B.* **14**, 2031). 4-Benzoyl-diphenyl bildet sich auch beim Erwärmen eines Gemisches von Benzoylchlorid, $AlCl_3$ und CS_2 mit überschüssigem Diphenyl (MONTAGNE, *R.* **27**, 357; vgl. PERRIER, *C. r.* **116**, 1299). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Acenaphthen (Bd. V, S. 586) in CS_2-Lösung in Gegenwart von $AlCl_3$ erhält man

5-Benzoyl-acenaphthen (GRAEBE, *A.* **327**, 96; PE., *Bl.* [3] **31**, 860). Durch Behandeln einer Lösung von Benzoylchlorid und Fluoren (Bd. V, S. 625) in CS_2 mit $AlCl_3$ wird 2-Benzoylfluoren gebildet (FORTNER, *M.* **23**, 922; **25**, 450; vgl. PE., *M.* **24**, 591). Durch längeres Erhitzen von Triphenylmethankalium (Bd. V, S. 700) mit Benzoylchlorid auf Siedetemperatur erhält man 9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren (HANRIOT, SAINT-PIERRE, *Bl.* [3] **1**, 779; KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2152).

Beispiele für die Einwirkung von Halogen- und von Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe. Beim Eintragen von Natrium in die äther. Lösung von Benzoylchlorid und Äthyljodid unter Kühlung entsteht Äthyl-phenyl-keton (v. BECHI, *B.* **12**, 463). Bei Einw. von Isobutylbromid und Natrium auf Benzoylchlorid in Benzol bildet sich ein Produkt, welches bei nachfolgender Destillation $\beta\cdot\zeta$-Dimethyl-δ-phenyl-γ-heptylen (Bd. V, S. 507) und Benzoesäure liefert (SCHORYGIN, *B.* **40**, 3114). — Mit Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ erhält man p-Chlor-benzophenon (WEGERHOFF, *A.* **252**, 6; GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3278; MONTAGNE, *R.* **26**, 263). Auf analoge Weise liefert Benzoylchlorid mit o-Dichlorbenzol 3.4-Dichlor-benzophenon, mit m-Dichlor-benzol 2.4-Dichlor-benzophenon (BÖESEKEN, *R.* **27**, 15). Mit Brombenzol entsteht in Gegenwart von $AlCl_3$ p-Brom-benzophenon (CONE, LONG, *Am. Soc.* **28**, 521) neben geringen Mengen o-Brom-benzophenon (MON., *R.* **27**, 340). Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumisonitromethan $CH_2:NO_2Na$ (Bd. I, S. 76): JONES, *Am.* **20**, 25. Bei der Behandlung von Natriumisonitroäthan (Bd. I, S. 101) mit Benzoylchlorid in wäßr. Lösung oder in Äther bei 0° entstehen Benzoyl-acethydroximsäure-benzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 298), N-Acetyl-O.N-dibenzoyl-hydroxylamin $C_6H_5\cdot CO\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 304), Acethydroxamsäurebenzoat $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 298), Dibenzhydroxamsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$, das Benzoat der Äthylnitrolsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$ (S. 298), Benzoesäure und Chlornatrium (NEF, *B.* **29**, 1218; JONES, *Am.* **20**, 2; vgl. KISSEL, Ж. **14**, 41). Mit Natriumphenylisonitromethan (Bd. V, S. 326) in methylalkoholischer Lösung wird Dibenzhydroxamsäure gebildet (HOLLEMAN, *R.* **15**, 359).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyverbindungen, ihren funktionellen Derivaten und Schwefelanalogen. Benzoylchlorid reagiert mit Alkoholen und Phenolen unter Bildung von Benzoesäureestern (vgl. WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 274; LAURENT, GERHARDT, *C. r.* **28**, 171; *A.* **75**, 76). Geschwindigkeit der Esterbildung aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen: BRUNER, TOŁŁOCZKO, *C.* **1900 II**, 257. Zur Überführung der hydroxylhaltigen Verbindungen in ihre Benzoesäureester bedient man sich häufig der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode, bei welcher man die zu benzoylierende Verbindung mit Benzoylchlorid und überschüssiger Alkalilauge schüttelt. Benzoylierung von hydroxylhaltigen Verbindungen in Gegenwart von Natronlauge: BAUMANN, *B.* **19**, 3218; v. UDRÁNSZKY, BAU., *B.* **21**, 2744; HINSBERG, v. UDRÁNSZKY, *A.* **254**, 252; SKRAUP, *M.* **10**, 389, 721; vgl. auch LOSSEN, *A.* **265**, 148 Anm.; SCHOTTEN, *B.* **23**, 3430; in Gegenwart von trocknem Alkalicarbonat (Pottasche oder wasserfreie Soda) in Äther oder Benzol: CLAISEN, *B.* **27**, 3182; in Gegenwart von Pyridin: EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 96; FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 618. — Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit dem Bleisalz des Methylmercaptans entsteht Monothiobenzoesäure-S-methylester (Syst. No. 939) (OBERMEYER, *B.* **20**, 2922). Beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Äthylalkohol entsteht unter Erwärmung der Benzoesäureäthylester (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 274). Bei der Einw. von Diäthyläther auf Benzoylchlorid in Gegenwart von sublimiertem $FeCl_3$ wird Benzoesäureäthylester gebildet (WEDEKIND, HAEUSSERMANN, *B.* **34**, 2081). Die Einw. von Benzoylchlorid auf das aus Magnesium und Jod in absol. Äther erhaltene Reaktionsprodukt ($MgI_2+2(C_2H_5)_2O$, s. Bd. I, S. 322) führt zu Benzoyljodid, Äthyljodid und Benzoesäureäthylester (KISHNER, Ж. **41**, 653; *C.* **1909 II**, 1132). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf O-Äthyl-hydroxylamin $C_2H_5\cdot O\cdot NH_2$ entsteht Benzhydroxamsäureäthyläther (S. 302) (GÜRKE, *A.* **205**, 278). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Äthylmercaptans in Äther oder auf das Bleisalz des Äthylmercaptans entsteht Monothiobenzoesäure-S-äthylester (TJUTTSCHEW, *J.* **1863**, 483). Benzoylchlorid liefert mit Isopropylalkohol bei 100° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1174) oder mit einer Suspension von Natriumisopropylat in Äther (NEF, *A.* **318**, 20) Benzoesäureisopropylester. Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Phenol wird Benzoesäurephenylester gebildet (LAURENT, GERHARDT, *C. r.* **28**, 171; *A.* **75**, 76; DÖBNER, *A.* **210**, 249). Auch beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Phenol in Gegenwart von etwas Zinkstaub (SCHIAPARELLI, *G.* **11**, 69), von Benzoylchlorid mit Phenol in Gegenwart von sublimiertem $FeCl_3$ im Wasserbade (NENCKI, SIEBER, *B.* **30**, 1771), bei der Einw. von Benzoylchlorid auf eine Lösung von Phenol in Benzol in Gegenwart von trockner Pottasche (CLAISEN, *B.* **27**, 3183) sowie beim Schütteln von Phenol mit Natronlauge und Benzoylchlorid wird Phenylbenzoat erhalten. Läßt man auf das aus 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Phenol erhaltene Reaktionsprodukt (Phenylbenzoat) Zink einwirken (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1245), oder setzt dem aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Phenol entstandenen Phenylbenzoat noch 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$

zu und erhitzt auf 180° (DÖBNER, STACKMANN, *B.* **10**, 1968; DÖ., *A.* **210**, 249), so entsteht 4-Benzoyloxy-benzophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Anisol in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht 4-Methoxy-benzophenon; analog erhält man mit Phenetol 4-Äthoxy-benzophenon (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1204, 1205). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Thiophenol wird Monothiobenzoesäure-S-phenylester gebildet (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1635). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit β-Naphthol (MAIKOPAR, *Z.* **1869**, 216), oder beim Schütteln von Benzoylchlorid mit β-Naphthol und Natronlauge (KOENIGS, CARL, *B.* **24**, 3900) entsteht β-Naphthylbenzoat. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf β-Naphthol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in siedendem CS_2 erhält man x-Benzoyl-naphthol-(2) $C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (Bd. VII, S. 207) (PERRIER, *C. r.* **116**, 1141; vgl. auch PE., *C. r.* **116**, 1299). Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Äthylenglykol und Natronlauge wird Äthylendibenzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ gebildet (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 2498). Läßt man zu einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin Sodalösung zufließen, so entsteht das Monobenzoat des Brenzcatechins (WITT, F. MAYER, *B.* **26**, 1076). Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin in Pyridin unter Kühlung erhält man ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat des Brenzcatechins (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 104). Das Dibenzoat des Brenzcatechins bildet sich beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin (DÖBNER, *A.* **210**, 261; vgl. NACHBAUR, *A.* **107**, 247). Läßt man weitere 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf das Dibenzoat des Brenzcatechins in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 120° einwirken, so entsteht 3.4-Dibenzoyloxy-benzophenon (S. 156) (DÖ., *A.* **210**, 261). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Resorcin entstehen das Mono- und Dibenzoat des Resorcins (MALIN, *A.* **138**, 78; DÖBNER, STACKMANN, *B.* **11**, 2269; DÖ., *A.* **210**, 256). Das Monobenzoat des Resorcins bildet sich in größerer Menge beim Versetzen einer Suspension von Benzoylchlorid in wäßr. Resorcinlösung mit Soda (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 104). Läßt man 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid zur kaltgehaltenen Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin in Pyridin fließen, so erhält man das Mono- und in überwiegender Menge das Dibenzoat des Resorcins (EIN., HO., *A.* **301**, 104). Das Dibenzoat des Resorcins bildet sich auch beim Schütteln von überschüssigem Benzoylchlorid mit Resorcin und 10%iger Natronlauge (SKRAUP, *M.* **10**, 390) oder bei der Einw. von Zinkstaub auf ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Resorcin (ERRERA, *G.* **15**, 261). Durch Einw. von weiteren 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf das Dibenzoat des Resorcins in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 100—120° und Verseifung der entstandenen Dibenzoate erhält man 4-Benzo-resorcin (Bd. VIII, S. 312) und 4.6-Dibenzo-resorcin (Bd. VIII, S. 484) (DÖ., STA., *B.* **11**, 2270; DÖ., *A.* **210**, 256). Läßt man etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid zu einer mit Soda versetzten wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon fließen, so bildet sich das Monobenzoat des Hydrochinons (WITT, JOHNSON, *B.* **26**, 1909). Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Hydrochinon mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (DÖ., *A.* **210**, 263), oder Schütteln von Hydrochinon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ECHTERMEYER, *Ar.* **244**, 55) wurde das Dibenzoat des Hydrochinons erhalten. Erhitzt man das Dibenzoat des Hydrochinons mit weiteren 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ auf 190—200°, so erhält man nach Verseifung des entstandenen Dibenzoats Dibenzohydrochinon $(C_6H_5\cdot CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 484) (DÖ., WOLFF, *B.* **12**, 661; DÖ., *A.* **210**, 264). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Glycerin in Gegenwart von Natronlauge wurde das Tribenzoat des Glycerins erhalten (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 353). Das Tribenzoat entsteht auch aus 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Glycerin in Pyridinlösung (EIN., HO., *A.* **301**, 101). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Pyrogallol entsteht in geringer Menge das Monobenzoat, beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Pyrogallol hauptsächlich das Dibenzoat und in geringer Menge das Tribenzoat des Pyrogallols (EIN., HO., *A.* **301**, 106). Aus äquimolekularen Mengen Pyrogallol und Benzoylchlorid entstehen in Gegenwart von Pyridin das Mono- und Tribenzoat des Pyrogallols (EIN., HO., *A.* **301**, 105); aus Pyrogallol und überschüssigem Benzoylchlorid in Gegenwart von 10%iger Natronlauge entsteht das Tribenzoat des Pyrogallols (SKR., *M.* **10**, 391; vgl. EIN., HO., *A.* **301**, 105). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Pyrogallol in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 145° wird 2.3.4-Trioxy-benzophenon gebildet (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 50451; *Frdl.* **2**, 483; GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 297). Mit Oxyhydrochinon entsteht bei Gegenwart von Ätzalkali, Alkalicarbonat oder Pyridin das Tribenzoat des Oxyhydrochinons (THIELE, JÄGER, *B.* **34**, 2837). Mit Phloroglucin allein (HLASIWETZ, *A.* **119**, 201; SKRAUP, *M.* **10**, 722), oder in Gegenwart von Natronlauge (SKR., *M.* **10**, 721) entsteht das Tribenzoat des Phloroglucins.

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen, ihren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Polyoxymethylen in Gegenwart von $ZnCl_2$ entstehen neben geringen Mengen symm. Dichlormethyläthers $(CH_2Cl)_2O$ Benzoesäure-chlormethylester (S. 147) und Methylendibenzoat (S. 147) (DESCUDÉ, *C. r.* **132**, 1569; **133**, 371, 1213; *A. ch.* [7] **29**, 520; HENRY, *C. r.* **133**,

97). Bei der Behandlung eines Gemisches von Benzoylchlorid und überschüssigem Acetaldehyd mit Natrium in Äther in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht das Benzoat des Aldols $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$ und die Verbindung

$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH<^{O}_{O}>CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 2691) (Freer, *A.* **293**, 328). Beim Eintragen von Benzoylchlorid in Acetaldehydammoniak (Syst. No. 3796) entsteht Äthyliden-bis-benzamid $CH_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (Limpricht, *A.* **99**, 119). Beim Kochen von Benzoylchlorid mit Aceton erfolgt keine Reaktion (Lees, *Soc.* **83**, 146). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Acetoxims in Äther werden O-Benzoyl-acetoxim $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)_2$ (S. 256) und N-Benzoyl-isoacetoxim (Syst. No. 4190) gebildet (Schmidt, *B.* **31**, 3227; vgl. Janny, *B.* **16**, 171). Benzoylchlorid wirkt auf höhere aliphatische Monoketone beim Erhitzen ein, indem die Benzoate der entsprechenden Enolformen entstehen; so erhält man z. B. beim Kochen von Benzoylchlorid mit Methyl-butyl-keton das β-Benzoyloxy-α oder β-hexylen $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Lees, *Soc.* **83**, 145, 151). Einw. von Benzoylchlorid auf Knallnatrium: Palazzo, Tamburello, *G.* **37** I, 43. Durch Eintragen von Knallquecksilber in Benzoylchlorid unter Kühlung und Behandlung des Produktes mit Wasser entsteht N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (Holleman, *B.* **23**, 2998; *R.* **10**, 70). Beim Erwärmen von Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Bd. VII, S. 144) mit Benzoylchlorid in CS_2-Lösung in Gegenwart von $AlCl_3$ wird Benzoesäurepentachlorphenylester gebildet (Barral, *Bl.* [3] **13**, 340, 343). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Benzaldehyd entsteht Benzoesäure-[α-chlor-benzyl]-ester (S. 148) (Schiff, *A.* **154**, 347 Anm.). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub in Äther entstehen das Dibenzoat des Hydrobenzoins und das Dibenzoat des Isohydrobenzoins (Paal, *B.* **17**, 909). Beim Eintragen von Natriumdraht in eine Lösung von Benzoylchlorid und Benzaldehyd in trocknem Äther erhält man α.α'-Dibenzoyloxy-stilben und das Dibenzoat des Hydrobenzoins (Klinger, Schmitz, *B.* **24**, 1277). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Benzaldehyd wird Benzal-bis-benzamid $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_5$ (S. 210) gebildet (Hoffmann, V. Meyer, *B.* **25**, 211). Aus Benzoylchlorid und Benz-anti-aldoxim in äther. Lösung entsteht Benz-anti-aldoxim-benzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (S. 289) (Minunni, Corselli, *G.* **22** II, 166; *B.* **26** Ref., 52). Einw. von Benzoylchlorid auf N-Benzyl-isobenzaldoxim s. S. 194. Durch Verreiben von Benzoylchlorid mit Benzaldazin und wenig Wasser entstehen Benzal-benzhydrazid (S. 321) und Benzaldehyd (Minunni, Carta-Satta, *G.* **29** II, 379). Beim Kochen von Benzoylchlorid mit Acetophenon entsteht α-Benzoyloxy-styrol (S. 124) (Lees, *Soc.* **83**, 152). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Acetophenon in Gegenwart von Natrium in siedendem Äther entstehen Dibenzoylmethan, die Ketoform des Tribenzoylmethans (Bd. VII, S. 878) und das Benzoat der Enolform des Tribenzoylmethans $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)_2$ (S. 158) (Freer, Lachman, *Am.* **19**, 885). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Chlormalondialdehyd $CHCl(CHO)_2$ und Pyridin in Äther entsteht β-Chlor-α-benzoyloxy-γ-oxo-α-propylen (S. 149) (Dieckmann, Platz, *B.* **37**, 4645). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf eine mit Alkalicarbonat versetzte Lösung von Acetylaceton (Claisen, *A.* **291**, 63, 68), oder auf eine Suspension von Natriumacetylaceton (Nef, *A.* **277**, 68) oder Kaliumacetylaceton (Cl., *A.* **277**, 200) in Äther werden Diacetyl-benzoylmethan (Bd. VII, S. 865) und das bei 103° schmelzende Benzoat der Enolform des Diacetylbenzoyl-methans $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 156) gebildet. Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Cyclopentandion-(1.2) und Pyridin in Äther entsteht 2-Benzoyloxy-3-oxo-cyclopenten-(1) (Die., *B.* **35**, 3210). Läßt man 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat in Äther einwirken, so erhält man das Benzoat der Enolform des α.α-Dibenzoyl-acetons (S. 157) (Cl., *A.* **291**, 100). Benzoylchlorid reagiert mit der äquimolekularen Menge Natriumbenzoylaceton in Äther unter Bildung der Enolform des α.α-Dibenzoyl-acetons (Bd. VII, S. 872) (E. Fischer, Bülow, *B.* **18**, 2133; Cl., *A.* **277**, 189; **291**, 53, 73; vgl. Nef, *A.* **277**, 66). In besserer Ausbeute erhält man diese Verbindung durch portionenweises Eintragen einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton bei 0° (Cl., *A.* **291**, 56, 59), oder aus 1 Mol-Gew. Benzoylchlorid, 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton in Gegenwart von 3 Mol.-Gew. Natriumcarbonat in Äther (Cl., *A.* **291**, 62). Aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Dibenzoylmethan in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung wird die Ketoform des Tribenzoylmethans (Bd. VII, S. 878) gebildet (Baeyer, Perkin, *B.* **16**, 2135; Per., *Soc.* **47**, 252; Cl., *A.* **291**, 90). Letztere entsteht auch bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die Kupferverbindung des Dibenzoylmethans in Äther (Bernhard, *A.* **282**, 178). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Dibenzoylmethan und Pyridin im Wasserbade wird ω-[α-Benzoyloxy-benzal]-acetophenon (S. 154) gebildet (Cl., Haase, *B.* **36**, 3679). Mit Tribenzoylmethan entsteht in Gegenwart von Natriumäthylatlösung oder von Kaliumcarbonat in Essigester das Benzoat der Enolform des Tribenzoylmethans (S. 158) (Cl., *A.* **291**, 102, 103; Cl., Haase, *B.* **36**, 3681). Aus

Benzoylchlorid und Dimethylketol in Pyridin entsteht das Benzoat des Dimethylketols (S. 149) (DIELS, STEPHAN, *B.* **40**, 4340).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren und ihren funktionellen Derivaten. Benzoylchlorid reagiert mit Natriumformiat beim Erwärmen unter Bildung von Chlornatrium, Kohlenoxyd und Benzoesäure (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 321; *A.* **87**, 157). Beim Versetzen einer äther. Lösung von Benzoylchlorid und Cyanwasserstoff mit Pyridin entstehen Benzoylcyanid und Bis-benzoylcyanid $O<\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot CN \\ \\ C_6H_5\cdot C\cdot NC\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2935) (CLAISEN, *B.* **31**, 1024; vgl. DIELS, PILLOW, *B.* **41**, 1893). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Quecksilbercyanid (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 267), oder mit Silbercyanid (NEF, *A.* **287**, 303) entsteht Benzoylcyanid. Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanid wird Bis-benzoylcyanid gebildet (NEF, *A.* **287**, 305). Benzoylchlorid liefert mit einer Lösung von Chloral in wäßr. Cyankaliumlösung Benzoyl-$\beta.\beta.\beta$-trichlor-dl-milchsäure-nitril (S. 168) (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1407). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Benzaldehyd und wäßr. KCN-Lösung entsteht Benzoylmandelsäurenitril (FR., DA., *Soc.* **95**, 1404). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Formhydroxamsäure (Bd. II, S. 90) mit Benzoylchlorid bei 5° erhält man Formhydroxamsäurebenzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CHO$ (S. 297), das Benzoylformhydroximsäurebenzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 297) und Dibenzhydroxamsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 303) (JONES, *Am.* **20**, 30). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer Lösung von Formhydroxamsäurebenzylester (Bd. VI, S. 441) in verd. Natronlauge werden O-Benzyl-N-benzoyloxymethylen-hydroxylamin $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (S. 163) und O-Benzyl-N-benzoylhydroxylamin (S. 302) gebildet (BIDDLE, *A.* **310**, 24). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des Formhydroxamsäurebenzyläthers in Äther entsteht O-Benzyl-N-benzoyloxymethylen-hydroxylamin (BI., *A.* **310**, 23). Benzoylchlorid bildet beim Erhitzen mit Eisessig am Rückflußkühler ein Gemisch von Benzoesäureanhydrid, Essigsäure-benzoesäure-anhydrid, Essigsäureanhydrid, Benzoesäure und Essigsäure (BÉHAL, *C. r.* **148**, 649). Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine Mischung von Essigsäure und Pyridin unter Kühlung entstehen Essigsäure-benzoesäure-anhydrid und Benzoesäureanhydrid (KNOLL & Co., D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347; vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 408; *C.* **1901** II, 543). Diese Verbindungen entstehen auch beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Natriumacetat (BÉ., *C. r.* **129**, 683; *Bl.* [3] **23**, 73; vgl. GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 311; *A.* **87**, 149; LOIR, *Bl.* [2] **32**, 168). Aus Benzoylchlorid und Phenylacetat in Gegenwart von Zinkchlorid (DÖBNER, *A.* **210**, 255) oder Zinkpulver (BODROUX, *Bl.* [3] **23**, 54) entstehen Benzoesäurephenylester und Acetylchlorid. Bei der Einw. von Gemischen aus rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf Benzoylchlorid bei 40° werden Benzoesäure, m-Nitro-benzoesäure und Acetophenon-o-carbonsäure gebildet (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 480). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer Lösung von Acetylwasserstoffsuperoxyd (Bd. II, S. 169) und Natriumacetat entstehen Acetyl-benzoyl-peroxyd und Dibenzoylperoxyd (S. 179) (CLOVER, RICHMOND, *Am.* **29**, 188). Benzoylchlorid reagiert mit Acetamid in Gegenwart von Pyridin unter Bildung von Dibenzamid (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 627; TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1684). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumacetamid in Benzol entstehen Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid, Benzamid, Dibenzamid, Tribenzamid, Benzonitril, Essigsäure, Acetamid und Diacetamid (TI., *Soc.* **79**, 396). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Acetonitril in Gegenwart von Natrium in Äther entstehen NaCl, NaCN, Benzoesäure, Benzoylcyanid, Dibenzoylacetonitril $(C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CN$ (Syst. No. 1322), das Benzoat der Enolform des Dibenzoylacetonitrils $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CN):C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1418) und eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 204° (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **42**, 267; SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 131, 157). Aus Benzoylchlorid und Acethydroxamsäure in Gegenwart von wäßr. Alkali wird das Benzoat der Acethydroxamsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 298) gebildet (NEF, *B.* **29**, 1220; JONES, *Am.* **20**, 6). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Äthylnitrolsäure (Bd. II, S. 189) und Natronlauge erhält man das Benzoat der Äthylnitrolsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$ (S. 298) (V. MEYER, *B.* **27**, 1601). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Kaliumisovalerianat wird Isovaleriansäure-benzoesäure-anhydrid gebildet (CHIOZZA, *A.* **84**, 108); analog erhält man mit den Kaliumsalzen anderer Fettsäuren die entsprechenden gemischten Anhydride (vgl. CHIO., *A.* **85**, 231; *A.* **86**, 260; CHIO., MALERBA, *A.* **91**, 102, 104). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzoesäure im geschlossenen Rohr auf 160—200° (ANSCHÜTZ, *A.* **226**, 5), oder beim Versetzen einer Lösung von Benzoesäure in Pyridin mit Benzoylchlorid (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 406; *C.* **1901** II, 543; vgl. MINNUNI, *G.* **22** II, 215) wird Benzoesäureanhydrid gebildet. Letzteres entsteht auch aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoat beim Erhitzen auf 130° (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 299; *A.* **87**, 73) oder beim Schütteln in Gegenwart von Wasser (v. PECHMANN, *B.* **34**, 2072). Benzoylchlorid reagiert mit Kaliumthiobenzoat unter Bildung von Dibenzoylsulfid $(C_6H_5\cdot CO)_2S$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* **1868**, 357). Einw. von

Benzoylchlorid auf Phenylbenzoat s. S. 185. Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ und Behandlung des entstandenen Säureanhydrids mit heißem Wasser erhält man m-Benzoyl-benzoesäure (DÖBNER, *A.* **210**, 278). Beim Schütteln einer Emulsion von Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat mit Benzoylwasserstoffsuperoxyd entsteht Dibenzoylperoxyd (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 1581). Benzoylchlorid liefert beim Erwärmen mit Benzamid im Wasserbade unter Enwicklung von HCl Benzonitril und Benzoesäure (SSOKOLOW, in GERHARDT, Traité de chimie organique, T. I [Paris 1853], p. 381). Bei der Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Benzamid in Pyridin unter Kühlung entsteht fast ausschließlich Dibenzamid (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1684). Beim Digerieren von überschüssigem Benzoylchlorid mit Natriumbenzamid (CURTIUS, *B.* **23**, 3041), oder durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Natriumbenzamid in Xylol bei gewöhnlicher Temperatur (BLACHER, *B.* **28**, 434) entstehen Dibenzamid und Tribenzamid. Dibenzamid entsteht auch bei der Behandlung von 1 Mol.-Gew. Natriumbenzamid mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Benzol (TI., *Soc.* **79**, 395). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Quecksilberbenzamid wird Benzonitril gebildet (WHEELER, *Am.* **18**, 702). Benzoylchlorid liefert mit Dibenzamid in Pyridin Tribenzamid (TI., *Soc.* **85**, 1685). Läßt man 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Benziminomethyläther in Äther stehen, so bildet sich N-Benzoyl-benziminomethyläther $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 271) (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 69). In analoger Weise erhält man den N-Benzoyl-benziminoäthyläther (WH., WA., *Am.* **19**, 136). Erhitzt man Benzoylchlorid mit N-Benzoyl-benziminoäthyläther auf 130—150°, so wird Tribenzamid gebildet (WH., WA., ME., *Am.* **20**, 73). Beim Erhitzen von 1 Tl. Benzoylchlorid mit 2 Tln. Benzonitril und 1 Tl. $AlCl_3$ entsteht die Verbindung von N-[α-Chlor-benzal]-N'-benzoyl-benzamidin mit $AlCl_3$ $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N:CCl \cdot C_6H_5 + AlCl_3$ (S. 285) behandelt man das durch Erhitzen von 1 Tl. Benzoylchlorid, 2 Tln. Benzonitril und 1 Tl. $AlCl_3$ erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man Dibenzamid neben geringen Mengen Kyaphenin (Syst. No. 3818) (KRAFFT, *B.* **23**, 2389; EITNER, KR., *B.* **25**, 2263). Versetzt man ein Gemisch von 8 Tln. Benzoylchlorid, 15 Tln. Benzonitril und 9 Tln. NH_4Cl unter Kühlung mit 8,5 Tln. $AlCl_3$ und erhitzt dann auf 140—150°, so erhält man als Hauptprodukt Kyaphenin (EI., KR., *B.* **25**, 2266). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Benzamidin auf 140° entstehen benzoesaures Benzamidin und in geringer Menge Dibenzamid und Kyaphenin (PINNER, *B.* **17**, 2004; **22**, 1606; **23**, 2936 Anm.). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Benzoylchlorid mit Benzhydroxamsäure wird Dibenzhydroxamsäure (S. 303) gebildet (LOSSEN, *A.* **161**, 358). Beim Stehenlassen von dibenzhydroxamsaurem Silber mit Benzoylchlorid in Benzin erhält man α-, β- und γ-Tribenzhydroxylamin (S. 315) (LOSSEN, *A.* **175**, 282, 301; **186**, 3 Anm.; STEINER, *A.* **178**, 240). Beim Eintragen von Benzamidoxim in Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht O-Benzoyl-benzamidoxim $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$ (S. 307). Erhitzt man Benzoylchlorid mit Benzamidoxim, so wird 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol $C_6H_5 \cdot C{<}^{N \cdot O}_{N}{\gg}C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496) gebildet (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **17**, 1694, 1696). Bei der Einw. der berechneten Menge Benzoylchlorid auf N.N'-Dibenzoylhydrazin in Gegenwart von Pyridin (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **69**, 156) oder auf eine Suspension von N.N'-Dibenzoyl-hydrazinnatrium in siedendem Äther (ST., BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 274) entsteht Tribenzoylhydrazin; aus überschüssigem Benzoylchlorid und N.N'-Dibenzoylhydrazin erhält man in Gegenwart von Pyridin bei 100° Tetrabenzoylhydrazin (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 620; ST., BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 275 Anm.). — Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **10**, 1882; *A.* **226**, 15), oder entwässertem Kaliumoxalat (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 300; *A.* **87**, 73) erhält man Benzoesäureanhydrid. Aus Benzoylchlorid und Oxalhydrazid in Gegenwart von Natronlauge entsteht ω.ω'-Dibenzoyloxalsäuredihydrazid (S. 326) (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **70**, 430). Benzoylchlorid reagiert mit Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylatlösung unter Bildung von Benzoylmalonsäurediäthylester (Syst. No. 1337) (CLAISEN, *A.* **291**, 72). Liefert mit Cyanessigsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethylatlösung Benzoylcyanessigsäuremethylester (BARTHE, *C. r.* **106**, 1417; *B.* **21** Ref., 529); bei Gegenwart von überschüssigem Cyanessigsäuremethylester entsteht als Nebenprodukt [α-Oxy-benzal]-bis-cyanessigsäuremethylester $C_6H_5 \cdot C(OH)[CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ (Syst. No. 1218) (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 529). Mit Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylatlösung wird Benzoylcyanessigsäureäthylester (HALLER, *C. r.* **105**, 170), mit Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Chinolin unter Kühlung Benzoylcyanessigsäureäthylester und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 178° (MICHAEL, ECKSTEIN, *B.* **38**, 52) gebildet. Mit Bernsteinsäurediäthylester setzt sich Benzoylchlorid beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° um in Benzoesäureäthylester, Bernsteinsäureanhydrid und Äthylchlorid (KRAUT, *A.* **137**, 254).

Benzoylchlorid reagiert mit Urethan in Gegenwart von Pyridin bei 100° unter Bildung von N-Benzoyl-urethan (S. 215) und Benzoylallophansäureäthylester (S. 216) (v. PECHMANN, VANINO, *B.* **28**, 2383). Letztere Verbindung wird auch beim Erhitzen von Benzoylchlorid

mit Urethan auf 150—160° gebildet (KRETSCHMAR, *B.* **8**, 104). Mit Natriumurethan in Äther entsteht Dibenzoyl-urethan (?) (S. 221) und eine Verbindung $C_{17}H_{13}O_3N$ vom Schmelzpunkt 190° (HANTZSCH, *B.* **26**, 928). Benzoylchlorid liefert beim Erhitzen mit Kaliumcyanat Benzonitril (SCHIFF, *A.* **101**, 93) und Kyaphenin (Syst. No. 3818) (CLOEZ, *A.* **115**, 23). Beim Eintragen von Silbercyanat in Benzoylchlorid unter Kühlung entsteht Benzoylisocyanat (BILLETER, *B.* **36**, 3218). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Harnstoff auf 150—155° wird Monobenzoylharnstoff gebildet (ZININ, *A.* **92**, 404; *A. ch.* [3] **44**, 58). Einw. von Benzoylchlorid auf Harnstoff in Gegenwart von Pyridin: WALTHER, WŁODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 269. Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Biuret im geschlossenen Rohr auf 130—135° entstehen Benzoylbiuret $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Benzamid und Cyanursäure (OSTROGOVICH, *A.* **291**, 379). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumcyanamid ohne Lösungsmittel soll nach GERLICH (*J. pr.* [2] **13**, 274) Benzoylammelin $C_{10}H_9O_2N_5$ (amorph) neben Benzonitril, CO_2 und NaCl entstehen. Aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Natriumcyanamid entstehen in Gegenwart von Äther zwei Verbindungen $(C_7H_4N_2)_x$ (S. 195), N.N-Dibenzoyl-harnstoff $(C_6H_5\cdot CO)_2N\cdot CO\cdot NH_2$, Benzonitril, HCN, CO_2 und NaCl (BUDDÉUS, *J. pr.* [2] **42**, 94, 109). Aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 2 Mol.-Gew. Natriumcyanamid in Gegenwart von Äther werden Natriumbenzoylcyanamid, Cyanamid und NaCl gebildet (BU., *J. pr.* [2] **42**, 84, 109). Beim Erhitzen von salzsaurem Guanidin mit etwas mehr als ein Mol.-Gew. Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr auf 150° wird Monobenzoylguanidin (S. 217) gebildet (KORNDÖRFER, *Ar.* **241**, 476). Beim Schütteln von kohlensaurem Guanidin mit überschüssiger Natronlauge und Benzoylchlorid entsteht N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (WA., WŁO., *J. pr.* [2] **59**, 271). Benzoylchlorid liefert beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid Benzonitril, Benzoesäure, COS und HCl (BENSON, HILLGER, *Am.* **26**, 373). Beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Kaliumrhodanid entsteht unter Wärmeentwicklung Benzonitril und CS_2 (LIMPRICHT, *A.* **99**, 117); trägt man Benzoylchlorid in eine Lösung von Kaliumrhodanid in absol. Alkohol ein, so wird N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ gebildet (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **10**, 236; vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 376). Durch mehrtägiges Stehenlassen von Benzoylchlorid mit Bleirhodanid und nachträgliches Erhitzen auf 160° (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 300) oder durch Kochen von Benzoylchlorid mit Bleirhodanid in Benzol (DI., *Soc.* **75**, 379) erhält man Benzoylthiocarbimid $C_6H_5\cdot CO\cdot N:CS$. Benzoylchlorid liefert mit Thioharnstoff bei 120° Benzoylthioharnstoff $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (PIKE, *B.* **6**, 755), bei gewöhnlicher Temperatur in Benzollösung S-Benzoyl-isothioharnstoff $C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Syst. No. 939) (DI., HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 138). Mit dithiocarbamidsaurem Ammonium entsteht Dithiocarbamidsäure-benzoesäure-anhydrid $C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$ (v. BRAUN, *B.* **36**, 3527).

Benzoylchlorid reagiert mit der Natriumverbindung des Formylessigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 627) in Gegenwart von Natronlauge unter Bildung des β-Benzoyloxy-acrylsäure-äthylesters $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 168) (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1048). Liefert mit Kupferacetessigester in Äther α-Benzoyl-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1316) $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, β-Benzoyloxy-crotonsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 168) und α.α-Dibenzoyl-acetessigsäure-äthylester $(C_6H_5\cdot CO)_2\cdot C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1345) (NEF, *A.* **266**, 100; **276**, 202; CLAISEN, *A.* **291**, 66). Mit der äquimolekularen Menge Natriumacetessigester in Äther entstehen α-Benzoyl-acetessigsäure-äthylester und α.α-Dibenzoyl-acetessigsäure-äthylester (NEF, *A.* **258**, 273; **266**, 98; CL., *A.* **291**, 66; vgl. BORNÉ, *A.* **187**, 1; E. FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2131). Diese beiden Verbindungen erhält man auch beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Acetessigester und Natronlauge unter Kühlung (v. PECH., *B.* **25**, 1045). Trägt man allmählich eine alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in 1 Mol.-Gew. Acetessigester unter Kühlung ein, so wird fast ausschließlich α-Benzoyl-acetessigsäure-äthylester gebildet (CL., *A.* **291**, 67). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Diacetonitril $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ (Bd. III, S. 660) entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1316) (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 112). Mit Dipropionitril (Bd. III, S. 688) in äther. Lösung entsteht Benzoyldipropionitril $C_6H_5\cdot C(OH)<\begin{matrix} N{=}{=}C\cdot C_2H_5 \\ (NC)C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?) (Bd. III, S. 688), mit der Natriumverbindung des Dipropionitrils in Petroläther entsteht Isobenzoyldipropionitril $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(CN)\cdot C(:NH)\cdot C_2H_5$ (?) (Bd. III, S. 688) (BU., *J. pr.* [2] **43**, 406; **47**, 106, 111). Benzoylchlorid reagiert mit der Silberverbindung des α-Cyan-acetessigsäure-methylesters (Bd. III, S. 796) in siedendem Äther unter Bildung von β-Benzoyloxy-α-cyan-crotonsäure-methylester $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (SCHMITT, *C. r.* **136**, 691; *Bl.* [3] **31**, 334). Liefert mit der Natriumverbindung des Diacetbernsteinsäure-diäthylesters (Bd. III, S. 842) in Äther den Bis-[α-benzoyloxy-äthyliden]-bernsteinsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1994). Analog entsteht mit der Natriumverbindung des α.α'-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters der Bis-[α-benzoyloxy-benzyliden]-bernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 1169) (PA., HÄ., *B.* **30**, 1997).

p-Toluolsulfinsaures Natrium liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Äther, im geschlossenen Rohr auf 110° p-Tolyl-benzoyl-sulfon $C_6H_5\cdot CO\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 939) (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 225).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Oxyaminen und Aminocarbonsäuren, ihren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Benzoylchlorid reagiert mit primären und sekundären Aminen unter Bildung von N-Benzoyl-Derivaten. Benzoylierung von primären und sekundären Aminen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge: SCHOTTEN, *B.* **17**, 2545; **23**, 3430; BAUM, *H.* **9**, 465; v. UDRÁNSZKY, BAUMANN, *B.* **21**, 2745; *H.* **13**, 564; HINSBERG, v. U., *A.* **254**, 252, in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung: BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1469 Anm. 2, in Gegenwart von Alkalicarbonaten in Äther: CLAISEN, *B.* **27**, 3182, in Gegenwart von Pyridin: FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 616, 621. Zur Benzoylierung von Aminen durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Suspension der salzsauren Salze der Amine in siedendem Benzol vgl. FRANZEN, *B.* **42**, 2465. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf ein Gemisch zweier Amine entsteht, falls ein merklicher Unterschied in der Basizität der beiden Amine vorhanden ist, hauptsächlich das Benzoylderivat des negativeren Amins und das Hydrochlorid des positiveren Amins (DAINS, *Am. Soc.* **28**, 1183). Benzoylchlorid liefert mit einer wäßr. Methylaminlösung unter Wärmeentwicklung N-Methyl-benzamid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ (VAN ROMBURGH, *R.* **4**, 388). Mit einer wäßr. (v. ROM., *R.* **4**, 384) oder äther. (HALLMANN, *B.* **9**, 846) Lösung von Dimethylamin entsteht N.N-Dimethyl-benzamid. Beim Stehenlassen von Benzoylchlorid mit Triäthylamin entsteht kein Additionsprodukt; das Triäthylamin entzieht aber dem Benzoylchlorid Chlorwasserstoff und geht in salzsaures Triäthylamin über (WEDEKIND, *A.* **318**, 99). Benzoylchlorid liefert beim Eintropfen in Anilin (GERHARDT, *A. ch.* [3] **14**, 124; *A.* **60**, 311) oder beim Kochen mit salzsaurem Anilin in Benzol (FRANZEN, *B.* **42**, 2466) Benzanilid (Syst. No. 1611). Durch anhaltendes Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 220—230° werden infolge Umlagerung des zunächst entstandenen N.N-Dibenzoylanilins 2-Benzamino-benzophenon und 4-Benzamino-benzophenon (Syst. No. 1873) gebildet (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 394). Auf analoge Weise entsteht durch längeres Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 220—230° 4-Benzamino-1.3-dibenzoyl-benzol (Syst. No. 1874) (CHATT., LEWIS, *Soc.*, **85**, 1664). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Monomethylanilin wird N-Methyl-N-benzoyl-anilin gebildet (HEPP, *B.* **10**, 329). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit überschüssigem Dimethylanilin auf 190° entsteht N-Methyl-N-benzoyl-anilin (HESS, *B.* **18**, 685). Erwärmt man 1 Tl. Benzoylchlorid mit 2 Tln. Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ im Wasserbade, so wird neben anderen Produkten Malachitgrün gebildet (E. FISCHER, O. FISCHER, *B.* **12**, 797). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Diphenylamin erhält man N-Benzoyl-diphenylamin (HOFMANN, *A.* **132**, 166). Erwärmt man in Gegenwart von $ZnCl_2$, so entsteht Diphenylamingrün (Syst. No. 1865) (MELDOLA, *Soc.* **41**, 193). Benzoylchlorid reagiert beim Erhitzen mit Formanilid unter Bildung von Benzanilid, CO und HCl (PICTET, CRÉPIEUX, *J.* **1888**, 1693). Liefert mit der Silber- oder Quecksilberverbindung des Formanilids in Benzol N-Formyl-N-benzoyl-anilin (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 385; WHEE., MC FARLAND, *Am.* **18**, 543). Diese Verbindung entsteht auch beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Ameisensäurephenylimino-äthyläther $C_6H_5\cdot N:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ (WHEE., WALDEN, *Am.* **19**, 135). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Acetanilid auf 140—150° erhält man Benzanilid und Acetylchlorid (PIC., CRÉ., *J.* **1888**, 1693). Mit Quecksilberacetanilid in Benzol wird N-Acetyl-N-benzoylanilin gebildet (WHEE., MC FARLAND, *Am.* **18**, 546). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzanilid auf 160—180° (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 137; *J.* **1856**, 501; vgl. FREUNDLER, *C. r.* **137**, 713; *Bl.* [3] **31**, 630), auf 200—210° (KAY, *B.* **26**, 2855) entsteht N.N-Dibenzoylanilin. Erhitzt man Benzoylchlorid mit Benzanilid in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 230°, so wird 4-Benzamino-benzophenon (Syst. No. 1873) gebildet (HIGGIN, *Soc.* **41**, 133). Beim Erhitzen mit Phthalanil (Syst. No. 3210) in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 180° entsteht 4-Phthalimido-benzophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 3211) (DÖBNER, *B.* **13**, 1012; *A.* **210**, 267). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit N.N'-Diphenyl-harnstoff im geschlossenen Rohr auf 160—170° werden CO_2, Benzanilid und N.N'-Diphenyl-benzamidin $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1611), beim Erhitzen im offenen Gefäß auf 160—200° CO_2, Phenylisocyanat und N.N'-Diphenyl-benzamidin gebildet (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 190). Mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff bei 150° entstehen HCl, CO_2, H_2S, Phenylisocyanat, Benzanilid und Spuren N.N'-Diphenyl-benzamidin (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 192). Mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in Gegenwart von Pyridin erhält man N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-thioharnstoff (DENINGER, *B.* **28**, 1322). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Phenylsenföl auf 250° bis 300° entsteht in geringer Menge 2-Phenyl-benzthiazol $C_6H_4{<}{}^{S}_{N}{>}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4199) (HOFMANN, *B.* **13**, 17). Aus Benzoylchlorid und Benzolsulfonsäureanilid entsteht bei 180° N.N-Dibenzoyl-anilin (KNIGHT, *Am.* **19**, 153). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer

kalten verd. natronalkalischen Lösung von p-Nitroso-anilin wird Benzochinon-(1.4)-benzimid-oximbenzoat $C_6H_5·CO·O·N:C_6H_4:N·CO·C_6H_5$ (S. 292) gebildet (O. FISCHER, *A.* **286**, 153). Mit p-Nitroso-dimethylanilin in Benzollösung entsteht Benzochinon-(1.4)-dimethylimoniumchlorid-oximbenzoat $C_6H_5·CO·O·N:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ (S. 292) (EHRLICH, G. COHN, *B.* **26**, 1756; vgl. KNORR, *A.* **293**, 48). Benzoylchlorid bildet beim Vermischen mit Äthylendiamin N.N'-Dibenzoyl-äthylendiamin (HOFMANN, *B.* **5**, 246). Beim Schütteln von o-Phenylendiamin mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (HINSBERG, v. UDRÁNSZKY, *A.* **254**, 254) oder bei Behandlung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Phenylendiamin in wäßr. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 250) entsteht N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin. Beim Erwärmen von salzsaurem m-Phenylendiamin mit Benzoylchlorid entsteht N.N'-Dibenzoyl-m-phenylendiamin (RUHEMANN, *B.* **14**, 2652). Beim Schütteln von p-Phenylendiamin mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge entsteht N.N'-Dibenzoyl-p-phenylendiamin (HIN., v. UDR., *A.* **254**, 254). 1 Tl. 4-Nitro-2-amino-diphenylamin in Benzollösung gibt mit 1 Tl. Benzoylchlorid in der Kälte 4-Nitro-2-benzamino-diphenylamin; erhitzt man 1 Tl. 4-Nitro-2-amino-diphenylamin mit 2 Tln. Benzoylchlorid auf 210—215°, so wird 5-Nitro-1.2-diphenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) gebildet (MUTTELET, *C. r.* **125**, 107, 108; *Bl.* [3] **17**, 866, 867). — Beim Erhitzen von o-Amino-phenol mit Benzoylchlorid entsteht 2-Phenyl-benzoxazol (Syst. No. 4199) (LADENBURG, *B.* **9**, 1526). Mit o-Amino-thiophenol entsteht 2-Phenyl-benzthiazol (Syst. No. 4199) (HOFMANN, *B.* **12**, 2365). — Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer wäßr. Lösung von Glycin und Natronlauge entsteht Hippursäure (BAUM, *H.* **9**, 466). Hippursäure wird in geringer Menge auch bei der Behandlung von aminoessigsaurem Zink mit Benzoylchlorid gebildet (DESSAIGNES, *C. r.* **37**, 251; *A.* **87**, 326). Beim Behandeln von Glycinsilber mit Benzoylchlorid in siedendem Benzol erhält man neben Hippursäure Benzoyl-glycyl-glycin $C_6H_5·CO·NH·CH_2·CO·NH·CH_2·CO_2H$ und Benzoyl-pentaglycyl-glycin $C_6H_5·CO·[NH·CH_2·CO]_5·NH·CH_2·CO_2H$ (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 168; CU., BENRATH, *B.* **37**, 1280). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit salzsaurem Glycinäthylester in Gegenwart von entwässerter Soda (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 436), oder in Benzol-Suspension (FRANZEN, *B.* **42**, 2466) entsteht Hippursäureäthylester. Benzoylchlorid reagiert mit Anthranilsäure beim Erhitzen auf 100° (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3483) oder bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Pyridin (HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 134) unter Bildung von Benzoylanthranil (Syst. No. 4283).

Beispiele für die Einwirkung von Alkyl- und Aryl-hydroxylaminen, Alkyl- und Aryl-hydrazinen und Diazoverbindungen. Benzoylchlorid liefert beim Schütteln mit salzsaurem N-Methyl-hydroxylamin und Kalilauge N-Methyl-O.N-dibenzoyl-hydroxylamin (S. 304) (BECKMANN, *A.* **365**, 213). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf die verdünnt-alkalische Lösung von 1 Mol.-Gew. N-Oxy-N.N'-diphenylharnstoff entsteht O-Benzoyl-N-phenyl-N-phenylcarbaminyl-hydroxylamin $C_6H_5·CO·O·N(C_6H_5)·CO·NH·C_6H_5$ (Syst. No. 1932); erhitzt man Benzoylchlorid mit der äquimolekularen Menge N-Oxy-N.N'-diphenyl-harnstoff in Benzol, so wird O-Phenylcarbaminyl-N-phenyl-N-benzoyl-hydroxylamin $C_6H_5·CO·N(C_6H_5)·O·CO·NH·C_6H_5$ (Syst. No. 1932) gebildet (BE., *J. pr.* [2] **56**, 85, 86). Beim Behandeln von N-Benzyl-hydroxylamin mit Benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. Alkalilauge entsteht N-Benzyl-O.N-dibenzoyl-hydroxylamin (BE., *B.* **26**, 2631). Versetzt man 2 Mol.-Gew. salzsaures N-Benzyl-hydroxylamin bei Gegenwart von wasserhaltigem Äther mit Natriumdicarbonat und vermischt die getrocknete äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, so entsteht N-Benzyl-N-benzoyl-hydroxylamin (BE., *B.* **26**, 2632). Mit N.N-Dibenzyl-hydroxylamin in äther. Lösung erhält man O-Benzoyl-N.N-dibenzyl-hydroxylamin (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 221). Benzoylchlorid liefert mit einer wäßr. Lösung von schwefelsaurem Methylhydrazin und Soda N-Methyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin (v. BRÜNING, *A.* **253**, 12). Mit N.N'-Dimethyl-hydrazin erhält man in Gegenwart von Natronlauge N.N'-Dimethyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin (KNORR, KÖHLER, *B.* **39**, 3264). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in die Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther unter Kühlung entsteht N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin (E. FISCHER, *A.* **190**, 178). Beim Kochen von 10 g Benzoylchlorid und 10 g salzsaurem Phenylhydrazin in Benzol bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung wird N-Phenyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin erhalten (FRANZEN, *B.* **42**, 2467). Läßt man Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin in Benzol einwirken, so werden N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin, N-Phenyl-N-benzoyl-hydrazin und N-Phenyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin gebildet (MICHAELIS, SCHMIDT, *A.* **252**, 311; *B.* **20**, 1713). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer wäßr. Lösung von phenyldithiocarbazinsaurem Kalium (Syst. No. 2040) erhält man N-Phenyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin und 2.3-Diphenyl-2.5-endothio-1.3.4-thiodiazol-dihydrid-(2.3)

$$\begin{array}{l} C_6H_5·N\text{——}N \\ C_6H_5·\overset{|}{C}{<}^{S}_{S}{>}C \end{array}$$

(Syst. No. 4625) (BUSCH, *J. pr.* [2] **60**, 218; vgl. *J. pr.* [2] **67**, 201). Mit einer natronalkalischen Lösung von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid wird 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazol-dihydrid-(4.5)

$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N \text{———} N \\ C_6H_5\cdot C\text{—}S\text{—}C \\ \quad\;\; \diagdown N(C_6H_5)\diagup \end{array}$ (Syst. No. 4671) gebildet (Bu., KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 220). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit salzsaurem Hydrazinoessigsäureäthylester und überschüssiger Kalilauge entsteht N.N′-Dibenzoyl-hydrazin-N-essigsäureäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 166; vgl. STOLLÉ, BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 266). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Diazobenzolkalium (Syst. No. 2193) und Natronlauge unter Kühlung wird N-Nitroso-benzanilid $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1666) gebildet (WOHL, *B.* **25**, 3632; v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 653).

Beispiele für die Einwirkung von C-Magnesium, C-Zink- und C-Quecksilberverbindungen. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzoylchlorid in äther. Lösung führt zu Dimethyl-phenyl-carbinol $C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 684). Die Einw. von Isobutylmagnesiumbromid in Äther führt zu Isobutyl-phenyl-carbinol (SCHORYGIN, *B.* **40**, 3118). Mit α-Naphthylmagnesiumbromid erhält man Phenyl-α-naphthyl-keton (ACREE, *B.* **37**, 628). Die Einw. von Zinkdimethyl auf Benzoylchlorid führt zu Acetophenon (POPOW, *B.* **4**, 720). Mit Zinkdiäthyl in äther. Lösung erhält man Äthyl-phenyl-keton (FREUND, *A.* **118**, 20; KALLE, *A.* **119**, 165). Dieses entsteht auch durch Einw. von Benzoylchlorid auf Äthylzinkjodid in Äther (MICHAEL, *Am.* **25**, 423). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Quecksilberdiphenyl oder von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Phenylquecksilberchlorid im geschlossenen Rohr auf 240° wird Benzophenon gebildet (OTTO, *B.* **3**, 197).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Benzoylchlorid reagiert beim Erhitzen mit α-Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) auf 180° unter Bildung des Esters $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_3H_5Cl_2$ (S. 112) (TRUCHOT, *C. r.* **61**, 1172; *A.* **138**, 298). Aus Benzoylchlorid und Thiophen in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht 2-Benzoyl-thiophen (Syst. No. 2465) (COMEY, *B.* **17**, 790; MARCUSSON, *B.* **26**, 2458). Mit Cumaran bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 entsteht 5-Benzoyl-cumaran $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3\begin{array}{l}\diagup CH_2 \\ \diagdown O \diagup CH_2\end{array}$ (Syst. No. 2467) (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3665; **42**, 4485). — Benzoylchlorid gibt mit Piperidin (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 87) in Gegenwart von Natronlauge (SCHOTTEN, *B.* **17**, 2545; **21**, 2338) oder in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1469 Anm. 2) N-Benzoyl-piperidin (Syst. No. 3038). Beim Schütteln mit 2 Methyl-pyrrolin (Syst. No. 3047) und Kalilauge entsteht Methyl-[γ-benzamino-propyl]-keton (S. 211) (GABRIEL, *B.* **42**, 1241), mit 2-Phenyl-pyrrolin (Syst. No. 3071) und Natronlauge [γ-Benzamino-propyl]-phenyl-keton (Syst. No. 1873) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **41**, 519). Mit 2-Methyl-pyridintetrahydrid-(1.4.5.6) (Syst. No. 3047) in Gegenwart von Kalilauge erhält man Methyl-[δ-benzamino-butyl]-keton $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_3$ (LIPP, *A.* **289**, 205). Mit Pyrrolkalium in Benzol wird N-Benzoyl-pyrrol (Syst. No. 3048) gebildet (PICTET, *B.* **37**, 2797). Beim Erwärmen gleicher Teile Benzoylchlorid und 2-Methyl-indol in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ im Wasserbade entstehen 2-Methyl-3-benzoyl-indol (Syst. No. 3188) und das Hydrochlorid des Dimethylrosindols $C_6H_4<\begin{array}{c}C\text{===}\\ N\end{array}\geqq C\cdot CH_3 \;\; \underset{C_6H_5}{C} \;\; CH_3\cdot C \lessgtr \begin{array}{c}C\\ NH\end{array}>C_6H_4$ (Syst. No. 3494) (E. FISCHER, WAGNER, *B.* **20**, 815). Zum Verhalten von Benzoylchlorid gegen Pyridin vgl. MINUNNI, *G.* **22** II, 214; EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 95; WEDEKIND, *B.* **34**, 2070; *A.* **318**, 103; TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 404, 409; FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 616; REISSERT, *B.* **38**, 3419. Beim Leiten von SO_2 über ein abgekühltes Gemisch von Benzoylchlorid und Pyridin entstehen die Verbindungen $C_{11}H_{10}N_2S$ und $C_{23}H_{16}O_6N_4S_4$ (s. bei Umwandlungsprodukten des Pyridins, Syst. No. 3051) (BINZ, MARX, *B.* **40**, 3859). Beim Kochen von Benzoylchlorid mit wasserfreiem Natriumsulfit und Pyridin entstehen Benzoesäureanhydrid, die Verbindung $C_{11}H_{10}N_2S$ und die Verbindung $C_{23}H_{16}O_6N_4S_4$ (BI., MA., *B.* **40**, 3859). Benzoylchlorid, hydroschwefligsaures Natrium $Na_2S_2O_4$ und Pyridin reagieren unter Bildung von Benzoesäureanhydrid, Dibenzoyldisulfid und der Verb. $C_{23}H_{16}O_6N_4S_4$ (BI., MA., B. **40**, 3858). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit 2.3.3-Trimethyl-indolenin $C_6H_4<\begin{array}{c}C(CH_3)_2\\ N\end{array}\geqq C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3072) und Natronlauge wird α.α-Dimethyl-α-[2-benzamino-phenyl]-aceton $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1873) gebildet (PLANCHER, BETTINELLI, *G.* **29** I, 111; vgl. REISSERT, *B.* **38**, 3419). Benzoylchlorid liefert mit Chinolin bei Ausschluß von Feuchtigkeit die Additionsverbindung $C_6H_5\cdot COCl + C_9H_7N$ (Syst. No. 3077), jedoch kein salzsaures Chinolin (ECKSTEIN, *B.* **39**, 2136, 2138). Letzteres entsteht neben Benzoesäureanhydrid bei Gegenwart einer Spur Wasser (REISSERT, *B.* **38**, 1603; ECKSTEIN, *B.* **39**, 2136). Benzoylchlorid bewirkt beim Erhitzen mit Chinolin im geschlossenen Rohr auf 240—250° dessen Kondensation zu β-Dichinolyl (Syst. No. 3491) (JAPP, GRAHAM, *Soc.* **39**, 174). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Chinolin und verd. Natronlauge entsteht neben Benzoesäure bzw. Benzoesäureanhydrid

2-Benzamino-zimtaldehyd (REISSERT, *B.* **38**, 1607, 3415, 3420). Schüttelt man Benzoylchlorid mit Chinolin und einer wäßr. KCN-Lösung, so wird 1-Benzoyl-2-cyan-chinolin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 3254) gebildet, neben wenig Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid (REI., *B.* **38**, 1610). Mit Chinolin und wasserfreier Blausäure in Äther entsteht 1-Benzoyl-2-cyan-chinolin-dihydrid-(1.2), neben Benzoylcyanid (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **40**, 3737, Anm. 2). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Isochinolin und wäßr. KCN-Lösung entsteht 2-Benzoyl-1-cyan-isochinolin-dihydrid-(1.2) (REI., *B.* **38**, 3427). Beim Behandeln einer Lösung von Oktahydrocarbostyril (Syst. No. 3180) in Natronlauge mit Benzoylchlorid bei 0° entsteht o-Benzamino-oktahydrozimtsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ vom Schmelzpunkt 205° (Syst. No. 1884) (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1475). Benzoylchlorid liefert mit Isatin bei 170° (HELLER, *B.* **36**, 2764) oder bei —5° in Gegenwart von Pyridin (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2502 Anm.) N-Benzoyl-isatin (Syst. No. 3206). Letzteres entsteht auch aus Isatinnatrium mit Benzoylchlorid in Benzol (HELLER, *B.* **40**, 1295). Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Phthalanil s. S. 191. Beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Glyoxalin in Gegenwart von Natronlauge (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 343, 352) oder in Gegenwart von Pyridin (HE., *B.* **37**, 3115) unter Kühlung wird α.β-Bis-benzamino-äthylen (S. 264) gebildet. Mit 4-Methyl-glyoxalin in Gegenwart von Natronlauge entsteht α.β-Bis-benzamino-α-propylen (WINDAUS, KNOOP, *B.* **38**, 1168; INOUYE, *B.* **40**, 1892). Beim Erwärmen von Benzimidazol mit Benzoylchlorid im Wasserbade unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit entsteht 1-Benzoyl-benzimidazol (Syst. No. 3473), neben geringen Mengen N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin (BAM., BER., *A.* **273**, 360). 1-Benzoyl-benzimidazol bildet sich auch aus Benzoylchlorid und Benzimidazol in Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (HE., *B.* **37**, 3116). Läßt man Benzoylchlorid auf Benzimidazol in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung einwirken, so entstehen N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin und Ameisensäure (BAM., BER., *A.* **273**, 343, 346). Zur Spaltung des Imidazolringes durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge vgl. auch VON NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1460; O. FISCHER, *B.* **34**, 932. Benzoylchlorid liefert mit Antipyrin (Syst. No. 3561) das Chlormethylat des 5-Benzoyloxy-3-methyl-1-phenyl-pyrazols (Syst. No. 3506) (KNORR, RABE, *A.* **293**, 42). Reagiert beim Vermischen mit 1.2.3-Triazol (Syst. No. 3798) (HELLER, *B.* **40**, 119) oder beim Schütteln mit einer wäßr. natronalkalischen Lösung von 1.2.3-Triazol (v. PECHMANN, *A.* **262**, 323; BLADIN, *B.* **26**, 2738; vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 1046) unter Bildung von N-Benzoyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3798). Beim Erhitzen mit 1.2.4-Triazol im Wasserbade entsteht N.N'-Dibenzoylhydrazin (S. 324) (HE., *B.* **40**, 118). Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit 4-Amino-1.2.4-triazol („Dihydrotetrazin") (Syst. No. 3798) in Gegenwart von Natronlauge werden N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und Ameisensäure gebildet (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 84). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Tetrazol (Syst. No. 4013) entsteht unter Stickstoffentwicklung N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (HELLER, *B.* **40**, 118). Läßt man Benzoylchlorid unter Kühlung in eine Lösung von Tetrazol in Pyridin tropfen, so erhält man neben einer amorphen rotgelben Verbindung N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (HE., *B.* **40**, 117). Benzoylchlorid bewirkt schon in geringer Menge, mit N-Benzyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) in Benzol erwärmt, dessen Umlagerung in N-Benzyl-benzamid (BECKMANN, *B.* **23**, 3332; **26**, 2273). Beim Kochen von Benzoylchlorid mit N-Benzyl-isobenzaldoxim erhält man N-Benzyl-dibenzamid (BECK., *B.* **26**, 2275). Schüttelt man Benzoylchlorid mit N-Benzyl-isobenzaldoxim in Äther an feuchter Luft, so wird N-Benzyl-O-benzoyl-hydroxylamin (Syst. No. 1934) gebildet (BECK., *B.* **26**, 2282). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Anthranil (FRIEDLÄNDER, WLEÜGEL, *B.* **16**, 2229) auf 145—150° (HELLER, *B.* **36**, 2766) oder in Gegenwart von Pyridin auf 100° (HE., *B.* **36**, 2766) entsteht Benzoylanthranil (Syst. No. 4283). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Benzthiazol (Syst. No. 4195) in Gegenwart von Natronlauge entsteht als Hauptprodukt S.N-Dibenzoyl-o-amino-thiophenol $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$, neben geringen Mengen 2-Phenylbenzthiazol (Syst. No. 4199) und Ameisensäure (REISSERT, *B.* **38**, 3430, 3432).

Additionelle Verbindungen des Benzoylchlorids.

$C_7H_5OCl + MgBr_2$. Krystalle (MENSCHUTKIN, Ж. **39**, 117; *C.* **1906** II, 1720; **1907** I, 1534). — $C_7H_5OCl + AlCl_3$. Tafeln (aus CS_2) (PERRIER, *Bl.* [3] **9**, 1050). — $C_7H_5OCl + AlBr_3$. Krystalle (KOHLER, *Am.* **24**, 395). Besitzt in siedendem CS_2 die Molekulargröße: $(C_7H_5OCl + AlBr_3)_2$ (KOHLER, *Am.* **24**, 393). — $C_7H_5OCl + TiCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 65° (BERTRAND, *Bl.* [2] **34**, 631). — $3\,C_7H_5OCl + 2\,SbCl_5$. Nadeln (aus Chloroform) (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* **34**, 3380). — $C_7H_5OCl + FeCl_3$. Scharlachrote hygroskopische Nadeln. Gibt mit siedendem Wasser Benzoesäure (BOESEKEN, *R.* **22**, 316).

Verbindung von Benzoylchlorid mit Tris-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $C_{28}H_{50}O_7NCl = N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_3 + C_6H_5 \cdot COCl$. *B.* Durch Zugeben von Benzoylchlorid zur gekühlten äther. Lösung von Tris-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin (Bd. IV, S. 313) (WOHL, GROSSE, *B.* **40**, 4722). — Krystalle (aus siedendem Äther). F: 60°. Unlöslich in absol. Äther und Petroläther; sonst leicht löslich. — Beim Erwärmen mit HCl wird Acrolein abgespalten.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Benzoylchlorid.

Nadelförmige Verbindung $(C_7H_4N_2)_x$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Natriumcyanamid in absol. Äther (BUDDÉUS, *J. pr.* [2] **42**, 98, 102; vgl. GERLICH, *J. pr.* [2] **13**, 286). — Gelbe Nadeln (aus wasserhaltigem Phenol). Schmilzt nicht bei 360° (B.). Sublimiert unzersetzt (B.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (B.). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130° entstehen CO_2, NH_3, Anilin, Benzoesäure und Phenol (B.).

Prismatische Verbindung $(C_7H_4N_2)_x$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Natriumcyanamid in Äther (BUDDÉUS, *J. pr.* [2] **42**, 104, 109). — Prismen (aus wäßr. Phenol). Löst sich schwerer in Phenol als die isomere, nadelförmige Verbindung $(C_7H_4N_2)_x$, verhält sich sonst aber wie diese.

Verbindung $(C_8H_6ON_2)_x$. *B.* Beim Erhitzen des aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Natriumcyanamid in Äther entstehenden gelben Reaktionsproduktes im Wasserstoffstrome, neben anderen Produkten (GERLICH, *J. pr.* [2] **13**, 285; vgl. BUDDÉUS, *J. pr.* [2] **42**, 102; POHL, *J. pr.* [2] **77**, 536). — F: 112° (G.). Sublimierbar (G.). Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Äther, schwer in Wasser (G.). — Gibt in äther. Lösung mit Natriumäthylat keinen Niederschlag (G.).

Benzoesäurebromid, Benzoylbromid $C_7H_5OBr = C_6H_5\cdot COBr$. *B.* Beim Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. PBr_3 (CLAISEN, *B.* **14**, 2473). — Stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei —24° zu einer prismatisch-krystallinischen Masse, die gegen 0° schmilzt (CL.). Kp: 218—219° (korr.) (CL.). D^{15}: 1,570 (CL.). Raucht stark an der Luft. — $POCl_3$ wirkt nach der Gleichung ein: $3C_7H_5OBr + POCl_3 = 3C_7H_5OCl + POBr_3$ (GEUTHER, MICHAELIS, *J.* **1870**, 685, Anm. 4). Bildet mit Aceton eine krystallinische Verbindung (CL.). Liefert mit Benzaldehyd [α-Brom-benzyl]-benzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CHBr\cdot C_6H_5$ (CL.). Beim Kochen von Benzoylbromid mit Silbercyanid in Äther entsteht Tris-benzoyl-cyanid $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot C:N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N:C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3237) (NEF, *A.* **287**, 303; DIELS, STEIN, *B.* **40**, 1659).

Benzoesäurejodid, Benzoyljodid $C_7H_5OI = C_6H_5\cdot COI$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das aus Magnesium und Jod in absol. Äther erhaltene Reaktionsprodukt im Wasserbade (KISHNER, Ж. **41**, 654; *C.* **1909 II**, 1132). — Nadeln. F: 3°. Kp_{14}: 117°; Kp_{20}: 128°; Kp_{25}: 135°. — Gibt beim Erhitzen mit absol. Äther im geschlossenen Rohr auf 103° Äthyljodid und Benzoesäureäthylester, beim Kochen mit Äthyl-isoamyl-äther Äthyljodid, Isoamyljodid, Benzoesäureäthylester und Benzoesäureisoamylester.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und Ammoniak.

a) Benzamid.

Benzoesäureamid, Benzamid $C_7H_7ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2$.

B. Durch Einw. von Knallquecksilber auf Benzol in Gegenwart eines Gemisches von $AlCl_3$, $Al(OH)_3$ und viel $AlCl_3 + 6H_2O$ bei 43—45°, neben Benz-syn-aldoxim, Benzonitril und Benzaldehyd (SCHOLL, *B.* **32**, 3498, 3501). Beim Erwärmen von Benzol mit Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 im Wasserbade (GATTERMANN, *A.* **244**, 50). Bei gleichzeitigem Einleiten von Cyansäuredämpfen und Chlorwasserstoff in ein erwärmtes Gemisch von Benzol und $AlCl_3$ (GAT., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1194). Neben Benzylalkohol und NH_3 beim Behandeln von Benzaldehyd mit der äquimolekularen Menge Natriumamid in Äther (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **16**, 152). Durch Schütteln einer wäßr. Suspension von Benzaldehyd mit Ammoniumpersulfat und Kalk und Erwärmen des Gemisches auf 70° (PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 521). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Natriumbenzoat mit 1 Mol.-Gew. Ammoniumchlorid im geschlossenen Rohr auf 260° (DUNLAP, *Am. Soc.* **24**, 762). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Ammoniumrhodanid auf 150—170° (KEKULÉ, *B.* **6**, 113). Aus Benzoesäureäthylester beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr über 100° (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *C. r.* **25**, 734; *A.* **64**, 335), beim Stehenlassen mit wäßr. Ammoniak (D: 0,91) (H. MEYER, *M.* **27**, 34) oder in kleiner Menge beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* **35**, 855). Aus Benzoylchlorid beim Einleiten von trocknem Ammoniak (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 268), beim Schütteln mit wäßr. Ammoniak (LEHMANN, *H.* **17**, 406) oder beim Vermischen der alkoh. Lösung mit wäßr. Ammoniak (LAURENT; vgl. *Gm.* **3**, 114). Beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Ammoniumcarbonat (GERHARDT, CHIOZZA, *C. r.* **37**, 88; *A. ch.* [3] **46**, 135; *J.* **1853**, 463), neben wenig Dibenzamid und Tribenzamid (JAFFÉ, *B.* **25**, 3120). Neben Dibenzamid beim Eintragen von mit Äther befeuchtetem Kaliumamid in eine äther. Lösung von Benzoylchlorid (BAUMERT, LANDOLT, *A.* **111**, 5). Aus Dibenzamid beim Lösen in warmem wäßr. Ammoniak (PINNER, *B.* **22**, 1607) oder

beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (GUMPERT, *J. pr.* [2] **30**, 88). Beim Kochen von Hippursäure mit Bleidioxyd und Wasser (FEHLING, *A.* **28**, 50; SCHWARZ, *A.* **75**, 196). Beim Erhitzen von Hippursäure mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 260°, neben Aminoessigsäureamid und Benzoesäureäthylester (PELLIZZARI, *G.* **18**, 328). Beim Stehenlassen von Benziminomethyläther mit Wasser (WHEELER, *Am.* **17**, 398). Beim Erhitzen von salzsaurem Benziminoäthyläther auf 118—120° (PINNER, *B.* **16**, 1655). Bei mehrstündigem Erwärmen von Benzonitril mit verd. Kalilauge auf 40° (GIACOSA, *H.* **8**, 103). Bei 1-stdg. Erhitzen von 10 g Benzonitril und 6 g KOH in alkoh. Lösung (RABAUT, *Bl.* [3] **21**, 1076). Beim Erwärmen von Benzonitril mit einer alkal. Wasserstoffsuperoxydlösung (RADZISZEWSKI, *B.* **18**, 355; DEINERT, *J. pr.* [2] **52**, 431). Beim 3—4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Benzonitril mit 15—20 Tln. 85—90%iger Schwefelsäure im Wasserbade (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 369; vgl. SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 602). Durch Erhitzen von Benzophenon mit Natriumamid in Benzol bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit und nachfolgender Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser (HALLER, BAUER, *C. r.* **147**, 824; *A. ch.* [8] **16**, 147).

Benzamid tritt im Hundeharn nach Verfütterung mit Benzaldehyd auf (COHN, *H.* **14**, 203).

Darstellung.

Man erhitzt gleichmolekulare Mengen Benzoesäure und Rhodanammonium auf 150° bis 170° und wäscht zur Entfernung der Benzoesäure den Rückstand mit Ammoniak (KEKULÉ, *B.* **6**, 113). — Man versetzt 15 g käufliches feingeriebenes Ammoniumcarbonat allmählich unter Umrühren mit 10 g Benzoylchlorid, fügt, falls der Geruch des letzteren noch nicht ganz verschwunden ist, einige weitere Gramm Ammoniumcarbonat zu, laugt die Masse zur Entfernung von Ammoniumchlorid und überschüssigem Ammoniumcarbonat mit nicht zuviel kaltem Wasser aus und krystallisiert den Rückstand aus möglichst wenig heißem Wasser (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 39).

Physikalische Eigenschaften.

Benzamid ist dimorph und kann aus heißem Wasser in zwei Krystallformen erhalten werden; die labile Form bildet seidenglänzende, dem Kaffein ähnliche, trikline (?) Nadeln, die stabile monoklin prismatische Tafeln; die labile Form geht beim Stehen in die stabile über (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 270; KLEIN, *A.* **166**, 185; vgl. MOHR, *J. pr.* [2] **70**, 307; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 517, 523). Benzamid schmilzt bei 128° (SCHIFF, TASSINARI, *B.* **10**, 1785), 125° (FRIEDBURG, *A.* **158**, 27; DUNLAP, *Am. Soc.* **24**, 762), 130° (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 94). Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten Schmelze: BOGOJAWLENSKI, Ж. **30**, 1053; *Ph. Ch.* **27**, 597. D_4 (fest): 1,341 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612). Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem (WÖ., LIE., *A.* **3**, 271). Bei 25° lösen 100 g Wasser 1,35 g (HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 295). Leicht löslich in Alkohol (WÖ., LIE., *A.* **3**, 271). Bei 25° lösen 100 g absol. Alkohol 17,04 g, 100 g 95 volumprozentiger Alkohol 21,13 g, 100 g 85 volumprozentiger Alkohol 26,16 g, 100 g 50 volumprozentiger Alkohol 13,74 g (HO., AN., *R.* **13**, 294). Löslichkeit von Benzamid in absol. Alkohol bei verschiedenen Temperaturen: SPEYERS, *American Journal of Science* [4] **14**, 295; *C.* **1902** II, 1239. Dichten der gesättigten absol.-alkoh. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: SP. Wärmetönung beim Lösen von Benzamid in Alkohol: SP., *Am. Soc.* **18**, 154. Dichten der gesättigten wäßr.-alkoh. Lösungen bei 25°: HO., AN., *R.* **13**, 294. Benzamid löst sich nur wenig in siedendem wasserfreiem Äther (SCHIFF, *B.* **23**, 1817). Leicht löslich in kochendem Benzol, sehr wenig in kaltem (FILETI, *G.* **16**, 282). Kryoskopisches Verhalten in Benzoesäure und in Resorcin: CIAMICIAN, GARELLI, *Ph. Ch.* **18**, 55, 56, in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 463, in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 279; ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **66**, 144; *G.* **39** I, 575. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol und in Chloroform: MELDRUM, TURNER, *Soc.* **93**, 888. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: HARTLEY, HEDLEY, *Soc.* **91**, 322. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 851,9 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] **4**, 229), bei konstantem Druck: 852,3 Cal. (BE., F.), 847,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 60). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1246. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **3**, 336. Elektrische Leitfähigkeit in festem und in geschmolzenem Zustande: BARTOLI, *G.* **15**, 400, in wäßr. Lösung: DAVIDSON, *Soc.* **79**, 410, in flüssigem NH_3: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 195). Benzamid reagiert in wäßr. Lösung neutral (HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3147). Bildet beim Lösen in warmer konz. Salzsäure das Hydrochlorid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 + HCl$ (S. 200) (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] **34**, 146; *A.* **82**, 235). Messung der Affinität des Benzamids durch Bestimmung der Hydrolyse seines Hydrochlorids: WOOD, *Soc.* **83**, 574. Benzamid gibt auch Salze mit organischen Säuren, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure (S. 200) (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1682, 1683; HENLE, *B.* **38**, 1374). Benzamid liefert, in siedendem Benzol mit Natrium (CURTIUS, *B.* **23**, 3038), Natriumamalgam (WHEELER, *Am.* **23**, 454, 465) oder Natriumamid (TI., *Soc.* **71**, 468) behandelt, Natriumbenzamid (S. 201). Beim Vermischen der äther. Lösung von Benzamid mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht eine Additionsverbindung (COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 94). Dampft man eine alkoh.

Lösung von Benzamid mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat ein, so wird Natriumbenzamid gebildet (BLACHER, *B.* **28**, 433). Mit 1 Mol.-Gew. Kaliumamid in flüssigem Ammoniak entsteht Monokaliumbenzamid, mit 2 Mol.-Gew. Kaliumamid in flüssigem Ammoniak Dikaliumbenzamid (FRANKLIN, STAFFORD, *Am.* **28**, 92). Auch mit Quecksilberoxyd gibt Benzamid in wäßr. Lösung ein Metallderivat (S. 201) (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] **34**, 146; *A.* **82**, 234). Zum Salzbildungsvermögen des Benzamids vgl. HANTZSCH, VOE., *B.* **34**, 3156.

Chemisches Verhalten.

Einfluß der Wärme; Einwirkung anorganischer Verbindungen. Benzamid destilliert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter geringer Zersetzung (Bildung von Benzonitril) (vgl. WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 270; FEHLING, *A.* **49**, 95; SCHWARZ, *A.* **75**, 198). Auch beim Leiten von Benzamiddampf durch eine glühende Glasröhre entsteht etwas Benzonitril (WÖ., LIE., *A.* **3**, 274). Benzamid entwickelt, mit Glycerin erwärmt, bei niederer Temperatur NH_3, dann deutlichen Geruch nach Benzonitril (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905** II, 117). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in der Wärme reines CO_2 (ohne Beimengung von Stickstoff) und wenig Benzonitril (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **128**, 504). Wird in schwach alkalischer, wäßr.-alkoh. Lösung durch Natriumamalgam zu Dihydrobenzamid (F: 152—153°) (S. 81) reduziert; daneben entsteht in geringer Menge Benzylalkohol (HUTCHINSON, *B.* **24**, 177). Wird in äther. Lösung von Natriumamalgam bei Gegenwart von Salzsäure in Benzylalkohol übergeführt (GUARESCHI, *B.* **7**, 1462). Einw. von Natrium und Natriumamalgam in siedendem Benzol s. S. 196. Benzamid liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung als Hauptprodukt Benzaldehyd, daneben geringe Mengen Benzylamin und Benzylalkohol (?) (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 71). — Benzamid reagiert bei der Einw. von Chlorkalk auf die mit Essigsäure angesäuerte Lösung (BENDER, *B.* **19**, 2274) oder bei der Einw. von Natriumhypochloritlösung bei 6—8° (GRAEBE, ROSTOVZEW, *B.* **35**, 2750) unter Bildung von N-Chlor-benzamid. Beim Verdunsten einer Lösung von Benzamid in Brom in der Kälte entsteht die Additionsverbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + 2Br$ (S. 200) (LAURENT, *Gm.* **3**, 115). Beim Erhitzen mit der berechneten Menge Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht m-Brom-benzoesäure (FRIEDBURG, *A.* **158**, 26; vgl. REINECKE, *Z.* **1866**, 367). Bei der Einw. von Brom und Alkali auf Benzamid unter Kühlung entsteht N-Brom-benzamid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **8**, 188; HANTZSCH, *A.* **296**, 86) und etwas N-[4-Brom-phenyl]-N'-benzoyl-harnstoff (MOORE, CEDERHOLM, *Am. Soc.* **28**, 1190). Natriumbenzamid liefert in äther. Suspension mit Jod eine unbeständige Additionsverbindung (CURTIUS, *B.* **23**, 3040). Tröpfelt man eine Lösung von Jod in Xylol in eine siedende Suspension von Natriumbenzamid in Xylol, so erhält man N-Phenyl-N'-benzoylharnstoff (BLACHER, *B.* **28**, 435). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in die kalte äther. Suspension von Benzamid bildet sich ein Hydrochlorid des Benzamids; läßt man flüssiges Nitrosylchlorid im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzamid einwirken, so entstehen unter Entwicklung von Stickstoff Benzoesäure und Benzoylchlorid (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **67**, 490). Läßt man höchst konz. Salpetersäure kurze Zeit unter Eiskühlung auf Benzamid einwirken, so entsteht ausschließlich m-Nitro-benzamid (TAVERNE, *R.* **16**, 253). Durch längere Einw. von höchst konz. Salpetersäure auf Benzamid bei gewöhnlicher Temperatur (TAVERNE, *R.* **17**, 192) oder beim Erhitzen von Benzamid mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) (VAN ROMBURGH, *R.* **4**, 391) entstehen Stickstoffoxydul, m- und o-Nitrobenzoesäure. Durch Behandlung von Benzamid mit Schwefelsäureanhydrid wird Benzoesäure-m-sulfonsäure gebildet (ENGELHARDT, *Z.* **1864**, 85; *J.* **1864**, 350). Beim Eintragen von Benzamid in ein Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid entsteht das Benzamidsalz der Benzamid-N-sulfonsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 269) (BÜHNER, *A.* **333**, 283). Beim Kochen einer alkoh. Lösung äquivalenter Mengen Benzamid und Hydroxylamin wird Benzhydroxamsäure gebildet (HOFFMANN, *B.* **22**, 2856). Beim Kochen von Benzamid mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat und Wasser entsteht Benzhydrazid, neben wenig N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 296). — Benzamid wird beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren zu Benzoesäure und Ammoniak hydrolysiert (WÖ., LIE. *A.* **3**, 271; SCHWARZ, *A.* **75**, 200). Geschwindigkeit der Verseifung von Benzamid mit Barytwasser: REID, *Am.* **24**, 409. Die Verseifung zu Benzoesäure erfolgt fast quantitativ durch Eintragen einer konz. wäßr. Natriumnitritlösung in eine Lösung von Benzamid in konz. Schwefelsäure bei 30—40° und kurzes Erwärmen auf 40—50° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 372; vgl. SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 602). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Benzamid bei 130° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißem Wasser entsteht in geringer Menge eine Verbindung $C_{14}H_{15}O_4N$ (S. 201) (SCHÄFER, *A.* **169**, 112; vgl. FARMER, *Soc.* **83**, 1442). Bildung von Benzamid-hydrochlorid s. S. 200. — Durch wasserentziehende Mittel wird Benzamid leicht in Benzonitril übergeführt; so beim Erhitzen mit Ätzkalk (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* **196**, 48), Ätzbaryt (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 273; **192**, 362), Phosphorpentoxyd (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *C. r.* **25**, 474; *J.* **1847/1848**, 593; BUCKTON, A. W. HOFMANN, *Soc.* **9**, 255; *A.* **100**, 155). Beim Erhitzen von Benzamid mit P_2S_5 entstehen Benzonitril, Kyaphenin (Syst. No. 3818), H_2S und P_2O_5 (HENRY, *B.* **2**, 307). Benzamid gibt beim Erwärmen mit

PCl_3 Benzonitril (LACHMAN, *Am.* **18**, 606). Benzamid reagiert mit PCl_5 in der Kälte unter Entwicklung von 1 Mol.-Gew. HCl und Bildung eines gelben Öles, welches bei 50° Benzonitril, HCl und $POCl_3$, bei der Einw. von Feuchtigkeit Benzonitril, HCl und Phosphorsäure liefert (TITHERLEY, WORRALL, *Soc.* **95**, 1147; vgl. WALLACH, *A.* **184**, 20). Findet die Reaktion zwischen Benzamid und PCl_5 bei 50° statt, so entstehen unter Entwicklung von 2 Mol.-Gew. HCl etwas Benzonitril und $POCl_3$ und hauptsächlich ein Produkt, welches bei der Einw. von Feuchtigkeit N-Benzoyl-phosphamidsäure-dichlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$ (S. 269) liefert (TI., WO., *Soc.* **95**, 1149). Ähnlich wie bei 50° ist der Reaktionsverlauf in Gegenwart von Benzol oder Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (TI., WO., *Soc.* **95**, 1149). Beim Leiten von Siliciumtetrachlorid-Dämpfen in geschmolzenes Benzamid wird Benzaldehyd gebildet (HAROLD, *Am. Soc.* **20**, 28).

Beispiele für die Einwirkung organischer Verbindungen. Natriumbenzamid gibt beim Erhitzen mit Alkylhalogeniden glatt N-alkylierte Benzamide; so entsteht mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 140° N-Äthyl-benzamid (S. 202) (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 393). Silberbenzamid reagiert mit Alkyljodiden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benziminoalkyläthern; so erhält man mit Methyljodid in Äther Benziminomethyläther $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ (S. 270) (WHEELER, *Am.* **17**, 397), mit Äthyljodid in Äther Benziminoäthyläther (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 105). Benziminoäthyläther entsteht auch beim Erhitzen von Benzamid mit einem großen Überschuß von Äthyljodid und Silberoxyd (LANDER, *Soc.* **77**, 736). Benzamid liefert beim Erhitzen mit Brombenzol in Nitrobenzollösung in Gegenwart von K_2CO_3 und etwas Kupferpulver Benzanilid (GOLDBERG, *B.* **39**, 1692). — Beim Erhitzen von Natriumbenzamid mit methylschwefelsaurem Kalium entsteht N-Methyl-benzamid (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 403). Benzamid reagiert mit Dimethylsulfat in siedendem Benzol unter Bildung des methylschwefelsauren Salzes des Benziminomethyläthers (S. 270) (BÜHNER, *A.* **333**, 292). Beim Erhitzen einer äthylalkoholischen Lösung von Benzamid im geschlossenen Rohr auf 260° entsteht Benzoesäureäthylester (PELLIZZARI, *G.* **18**, 329). Die Bildung von Benzoesäureäthylester erfolgt rascher bei der Einw. äthylalkoholischer Salzsäure auf Benzamid (LACHMAN, *Am.* **18**, 607; REID, *Am.* **41**, 484). Geschwindigkeit der Überführung von Benzamid in Benzoesäureäthylester durch Äthylalkohol + HCl: REID. Auch beim Erhitzen von Benzamid mit Äthylnitrit im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht, unter Stickstoffentwicklung, Benzoesäureäthylester (MEYER, STÜBER, *A.* **165**, 186). Beim Erhitzen von Natriumbenzamid mit äthylschwefelsaurem Kalium wird N-Äthyl-benzamid gebildet (BLACHER, *B.* **28**, 2358; TI., *Soc.* **79**, 403). Benzamid zerfällt beim Kochen mit Phenol in Ammoniak und Phenylbenzoat (GUARESCHI, *G.* **3**, 399; *A.* **171**, 141). — Bei der Einw. von wäßr. Formaldehydlösung auf Benzamid in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Ätzalkali oder Triäthylamin entsteht N-Oxymethyl-benzamid; verwendet man als Kondensationsmittel verd. Schwefelsäure und erwärmt kurze Zeit auf höchstens 25°, so erhält man primär ein in Äther lösliches Öl [N.N-Bis-oxymethyl-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot OH)_2$?], das an der Luft unter Abgabe von Formaldehyd in N-Oxymethyl-benzamid übergeht (EINHORN, D. R. P. 156398, 157355, 158088; *C.* **1905** I, 55, 57, 573; EIN., BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* **343**, 223). Erhitzt man Benzamid mit Formaldehydlösung allein (LÖSEKANN, *Ch. Z.* **13**, 1089) oder in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (EIN., BI., SZE., *A.* **343**, 213, 226), oder läßt man Benzamid mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure längere Zeit stehen (PULVERMACHER, *B.* **25**, 311; EIN., BI., SZE., *A.* **343**, 226), so wird Methylen-bis-benzamid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH_2$ gebildet. Benzamid liefert mit einer wäßr. Lösung von formaldehydschwefligsaurem Natrium (Bd. I, S. 578) benzaminomethylschwefligsaures Natrium $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4095). Gibt bei der Einw. auf Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) bezw. auf ein Gemisch von Formaldehyd und wäßr. Ammoniak Tris-[benzaminomethyl]-amin $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_3N$ (DESCUDÉ, *C. r.* **135**, 694; *A. ch.* [7] **29**, 541, 542). Reaktion mit Formaldehyd und Diäthylamin s. S. 200. Beim Erhitzen von Quecksilberbenzamid mit Tristhioformaldehyd (Syst. No. 2952) auf 200° entstehen Methylen-bis-benzamid und geringe Mengen Benzonitril (PULV., *B.* **25**, 310). Benzamid reagiert mit Acetaldehyd in Gegenwart von etwas Salzsäure unter Bildung von Äthyliden-bis-benzamid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$ (NENCKI, *B.* **7**, 159). Beim Erwärmen mit Chloral entsteht N-[$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (JACOBSEN, *A.* **157**, 245). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzamid mit 1 Mol.-Gew. Chloraceton wird 4-Methyl-2-phenyl-oxazol (Syst. No. 4196) gebildet (LEWY, *B.* **21**, 2193; vgl. HANTZSCH, *B.* **21**, 945). Beim Erhitzen mit Butyrchloralhydrat entsteht N-[$\beta.\beta.\gamma$-Trichlor-α-oxy-butyl]-benzamid (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 684; *Bl.* [4] 1, 203, 205; vgl. PINNER, *A.* **179**, 40; R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* **10**, 1785; R. SCHIFF, *B.* **25**, 1690; TARUGI, *G.* **24** I, 232). Bei 2-stdg. Kochen von Benzamid mit Benzaldehyd wird Benzal-bis-benzamid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$ gebildet (ROTH, *A.* **154**, 76; HOFFMANN, V. MEYER, *B.* **25**, 212); bei längerem Kochen entstehen daneben Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497) und andere Verbindungen (BÜLOW, *B.* **26**, 1974). Beim Erhitzen von Benzamid mit ω-Brom-acetophenon auf 140° bis 150° entsteht 2.4-Diphenyl-oxazol (Syst. No. 4200) (BLÜMLEIN, *B.* **17**, 2580; LEWY, *B.*

20, 2579; vgl. HANTZSCH, *B*. **21**, 945). Beim Erhitzen mit Salicylaldehyd und entwässertem Natriumacetat auf 140° entstehen zwei isomere N-Salicylal-benzamide $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (?) (S. 212) (TITHERLEY, MARPLES, *Soc*. **93**, 1934, 1939; vgl. CEBRIAN, *B*. **31**, 1603). Leitet man HCl in die siedende benzolische Lösung von Salicylaldehyd und Benzamid, so entsteht 2-Benzoyloxy-benzal-bis-benzamid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (TI., MARPLES, *Soc*. **93**, 1940). Beim Erhitzen von Benzamid mit Äthoxymethylen-acetylaceton (Bd. I, S. 854) wird Benziminomethyl-acetylaceton bezw. Benzaminomethylen-acetylaceton $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$ (S. 210) gebildet (CLAISEN, *A*. **297**, 67).

Benzamid gibt beim Erhitzen mit Essigsäureäthylester im geschlossenen Rohr auf 260° Acetamid und Benzoesäureäthylester (BIEHRINGER, BORSUM, *B*. **39**, 3351). Beim Erhitzen von Natriumbenzamid mit Essigsäureäthylester im geschlossenen Rohr auf 170° entstehen Benzoesäureäthylester und Dibenzamid (TITHERLEY, *Soc*. **81**, 1531). Benzamid bildet beim Kochen mit Essigsäureanhydrid N-Acetyl-benzamid neben etwas Benzonitril und Kyaphenin (PINNER, *B*. **25**, 1436). Auch beim Erhitzen von Natriumbenzamid mit Essigsäureanhydrid entsteht N-Acetyl-benzamid (BLACHER, *B*. **28**, 2355); läßt man die Reaktion in Benzol vor sich gehen, so entstehen neben viel Natriumdibenzamid nur geringe Mengen N-Acetyl-benzamid (TI., *Soc*. **85**, 1677, 1686). Natriumbenzamid gibt mit Acetylchlorid in Benzol N-Acetyl-benzamid (TI., *Soc*. **79**, 395). Aus Silberbenzamid und Acetylchlorid entsteht Benzonitril (WHEELER, *Am*. **18**, 701). Durch Einw. von Chloressigsäure auf Benzamid im geschlossenen Rohr bei 150—160° werden geringe Mengen Hippursäure gebildet (JAZUKOWITSCH, *Z*. **1867**, 467; *J*. **1867**, 430). Aus Natriumbenzamid und Bromessigsäureäthylester erhält man Hippursäureäthylester (TITHERLEY, *Soc*. **79**, 397). Natriumbenzamid gibt beim Erhitzen mit Benzoesäureäthylester Natriumdibenzamid (TI., *Soc*. **81**, 1530). Benzamid gibt beim Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid Benzonitril und Benzoesäure (GERHARDT, Traité de Chimie Organique, Bd. III [Paris 1854], S. 270). Bei der Einw. von Natriumbenzamid auf Benzoesäureanhydrid in Benzol oder Pyridin werden Natriumdibenzamid und Tribenzamid neben Benzamid und Natriumbenzoat gebildet (TI., *Soc*. **85**, 1675, 1687; vgl. BLACHER, *B*. **28**, 2355). Benzamid reagiert beim Erwärmen mit Benzoylchlorid im Wasserbade unter Entwicklung von HCl und Bildung von Benzonitril und Benzoesäure (SSOKOLOW, in GERHARDT, Traité de Chimie Organique, Bd. I [Paris 1853], S. 381). Läßt man Benzamid und Benzoylchlorid in Pyridinlösung unter Kühlung reagieren, so entsteht Dibenzamid (TI., *Soc*. **85**, 1684). Dibenzamid bildet sich auch bei der Behandlung von 1 Mol.-Gew. Natriumbenzamid mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Benzol (TI., *Soc*. **79**, 395) oder (unter starker Erwärmung) neben Tribenzamid in Xylol (BLACHER, *B*. **28**, 434). Auch beim Digerieren von Natriumbenzamid mit überschüssigem Benzoylchlorid entstehen Dibenzamid und Tribenzamid (CURTIUS, *B*. **23**, 3041). Quecksilberbenzamid reagiert mit Benzoylchlorid unter Bildung von Benzonitril (WHEELER, *Am*. **18**, 702). Bei vorsichtigem Erwärmen von Natriumbenzamid mit Hippursäureäthylester entsteht N-Hippuryl-benzamid (S. 265) (TI., *Soc*. **81**, 1532). Beim Erwärmen von Natriumbenzamid mit N-Brom-benzamid in Alkohol oder Benzol erfolgt Bildung von N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (TI., *Soc*. **79**, 398). Natriumbenzamid gibt mit Phenylpropiolsäureäthylester in Benzol 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolin (Syst. No. 3226) und 4-Oxy-4-benzamino-5-oxo-2.3-diphenyl-pyrrolin (Syst. No. 3226) (RUHEMANN, *Soc*. **95**, 988; vgl. RU., *Soc*. **97**, 462). Aus Natriumbenzamid und Phenylpropiolsäurechlorid in Benzol bildet sich N.N-Bis-[phenylpropiolyl]-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CO \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 950) (RU., *Soc*. **95**, 987). — Salzbildung des Benzamids mit Oxalsäure s. S. 200. Natriumbenzamid liefert mit Dimethyloxalat bei 110—130° (TITHERLEY, *Soc*. **85**, 1680) oder mit Diäthyloxalat in siedendem Benzol (DIELS, STEIN, *B*. **40**, 1667) N.N'-Dibenzoyl-oxamid. Salzbildung des Benzamids mit Bernsteinsäure s. S. 200. Beim Erhitzen von Natriumbenzamid mit Diäthylsuccinat auf 110—115° wurden Succinimid (Syst. No. 3201) und Benzoesäureäthylester gebildet (TI., *Soc*. **85**, 1682). Beim Erwärmen von Natriumbenzamid mit Bernsteinsäureanhydrid in Benzol entstehen Benzoesäure, N-Benzoyl-succinamidsäure und N.N'-Dibenzoyl-succinamid (TI., *Soc*. **85**, 1689). — Benzamid reagiert beim Erwärmen mit Chlorameisensäureäthylester unter Bildung der Hydrochloride $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + HCl$ und $3C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + 2HCl$ und geringen Mengen Benzoesäureäthylester (v. MEYER, *J. pr*. [2] **30**, 122; vgl. auch SCHIFF, *B*. **23**, 1817). Liefert mit flüssigem Phosgen im geschlossenen Rohr bei 160—170° HCl, NH_4Cl, CO_2, Benzoylchlorid, Benzonitril, Kyaphenin und N.N'-Dibenzoylharnstoff (SCHMIDT, *J. pr*. [2] **5**, 59). Leitet man Phosgen in eine Lösung von Benzamid in Pyridin unter Kühlung, so entsteht ausschließlich Benzonitril (EINHORN, METTLER, *B*. **35**, 3647, 3649). Thiophosgen erzeugt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° Benzonitril, HCl, COS, CS_2, CCl_4 sowie eine geringe Menge der Verbindung $C_{14}H_{15}O_4N$ (S. 201) (RATHKE, SCHÄFER, *A*. **169**, 107; vgl. SCH., *A*. **169**, 112). Beim Schmelzen von Benzamid mit Acetylisocyanat (Bd. III, S. 36) entsteht N-Acetyl-N'-benzoyl-harnstoff (BILLETER, *B*. **36**, 3217). Beim Erhitzen von Benzamid mit Cyanurchlorid (Syst. No. 3799) im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Benzonitril (SENIER, *B*. **19**, 311). Reaktion mit Phenyl-

isocyanat s. u. — Benzamid liefert beim Erhitzen mit Salicylsäuremethylester oder -äthylester Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Benzonitril, eine Verbindung $C_{28}H_{22}ON_4$ (s. bei Salicylsäuremethylester, Syst. No. 1061) und als Hauptprodukt Phenylbenzoat (GUARESCHI, *G.* 4, 23, 25; *A.* 171, 143, 145). Erhitzt man Natriumbenzamid mit Salicylsäuremethylester auf 170°, behandelt dann mit Wasser und säuert die alkal. Lösung an, so erhält man N-Benzoylsalicylamid (EINHORN, SCHUPP, *B.* 38, 2794) und salicylsaures Benzamid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 + HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1057) (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* 87, 1216). Salzbildung von Benzamid mit Weinsäure s. u. — Benzamid kondensiert sich mit Glyoxylsäure beim Erhitzen auf 140—150° zu Bis-benzamino-essigsäure $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$ (S. 259) (EINHORN, LADISCH, *A.* 343, 227). Durch Erhitzen von Benzamid mit Acetessigester in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 20 mm Druck entsteht der bei 46—48° schmelzende β-Benziminobuttersäure-äthylester bezw. β-Benzamino-crotonsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 260) (BENARY, *B.* 42, 3922). Beim Erhitzen von Benzamid mit α-[Äthoxy-methylen]-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 878) auf 150° wird unter Abspaltung von Alkohol α-Benziminomethyl-acetessigsäure-äthylester bezw. α-Benzaminoemethylen-acetessigsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 261) gebildet (CLAISEN, *A.* 297, 32).

Benzamid liefert, in methylalkoholischer Lösung mit Diäthylamin und Formaldehydlösung erwärmt, N-[Diäthylaminomethyl]-benzamid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (EINHORN, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* 343, 232). Beim Digerieren von Benzamid mit Phenylisocyanat bei 150° entsteht N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (KÜHN, *B.* 17, 2881). Bei der Destillation von Benzamid mit o-Amino-phenol erhält man 2-Phenyl-benzoxazol (Syst. No. 4199) (WHEELER, *Am.* 17, 400). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 120° wird N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin gebildet (JUST, *B.* 19, 1203). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzamid mit mehr als 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid im Wasserbade und Zersetzung des Produktes mit Wasser erhält man Acetophenon; analog entsteht mit Äthylmagnesiumbromid Äthyl-phenyl-keton (BÉIS, *C. r.* 137, 576). Einw. von Zinkdiäthyl auf Benzamid: GAL, *C. r.* 96, 1316; *Bl.* [2] 39, 647.

Physiologisches Verhalten.

Zur Hydrolyse des Benzamids durch tierische Fermente vgl. GONNERMANN, *C.* 1902 I, 909; SCHWARZSCHILD, *B. Ph. P.* 4, 158; SHIBATA, *B. Ph. P.* 15, 392. Benzamid wird im tierischen Organismus in NH_3 und Benzoesäure gespalten, welche dann im Harn als Hippursäure erscheint (NENCKI, *A. Pth.* 1, 421; SALKOWSKI, *H.* 1, 10; vgl. auch SA., *B.* 8, 117; *H.* 1, 42). Übt bei Kaltblütern, Vögeln, Kaninchen, Katzen und Hunden eine narkotische Wirkung aus (NEBELTHAU, *A. Pth.* 36, 454). Zur Giftwirkung von Benzamid vgl. GIBBS, REICHERT, *Am.* 13, 303.

Analytisches.

Benzamid gibt bei gewöhnlicher Temperatur in einer Verdünnung von 1:100 oder 1:1000 mit Natriumhypobromit in Gegenwart von etwas Ammoniak eine gelbe, braunschwarz werdende Färbung, dann Niederschlag, bei einer Verdünnung von 1:10000 bernsteingelbe Färbung; gleichzeitig tritt intensiver Geruch von Phenylisocyanid auf (DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* 30, 1422).

Additionelle Verbindungen und Salze des Benzamids.

$C_7H_7ON + 2Br$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von Benzamid in Brom in der Kälte (LAURENT, *Gm.* 3, 115). Rubinrote Krystalle. Zersetzt sich allmählich an der Luft und mit Wasser. Ammoniak scheidet sofort Benzamid ab.

$3C_7H_7ON + 2HCl$. *B.* Beim Erwärmen von Benzamid mit Chlorameisensäureäthylester (v. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 122). Nadeln. F: 178°. Löslich in Benzol und Alkohol. — $C_7H_7ON + HCl$. *B.* Beim Lösen von Benzamid in erwärmter konz. Salzsäure (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] 34, 147; *A.* 82, 235). Beim Erwärmen von Benzamid mit Chlorameisensäureäthylester (v. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 122) in Alkohol (SCHIFF, *B.* 23, 1817). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch gleichmolekularer Mengen Benzonitril und Wasser (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1897), oder von Benzonitril, Essigsäure und Wasser (P., K., *B.* 11, 10). Prismen. Verliert an der Luft rasch alle Säure (D.). — Verbindung von Benzamid mit Oxalsäure $2C_7H_7ON + C_2H_2O_4$. *B.* Man erwärmt eine wäßr. Lösung von Oxalsäure und Benzamid (TITHERLEY, *Soc.* 85, 1682; HENLE, *B.* 38, 1374). Blättchen (aus siedendem Wasser oder Alkohol). F: 160° (T.), 156—157° (H.). Wird durch Sodalösung in Natriumoxalat und Benzamid gespalten (T.). — Verbindung von Benzamid mit Bernsteinsäure $2C_7H_7ON + C_4H_6O_4$. *B.* Aus Benzamid und Bernsteinsäure in siedender alkoh. Lösung (TITHERLEY, *Soc.* 85, 1683; HENLE, *B.* 38, 1374). Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 128,5° (T.), 126—128° (H.). — Verbindung von Benzamid mit Weinsäure $2C_7H_7ON + C_4H_6O_6$. *B.* Aus Benzamid und Weinsäure in heißem absol. Alkohol (HENLE, *B.* 38, 1374). Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 137—140°.

Natriumbenzamid NaC_7H_6ON. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoesäureäthylester in Benzol mit 2 Mol.-Gew. Natriumamid (TITHERLEY, *Soc.* **81**, 1527). Aus Benzamid mit Natrium (CURTIUS, *B.* **23**, 3038), oder besser mit Natriumamalgam (WHEELER, *Am.* **23**, 454, 465) in siedendem Benzol. Beim Erhitzen von 12 g Benzamid mit 4 g Natriumamid in Benzol (T., *Soc.* **71**, 468). Beim Abdampfen der Lösung von Benzamid in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (BLACHER, *B.* **28**, 433). Weißes Pulver. Wird von Wasser zersetzt (C.). Nicht unzersetzt löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (C.). Liefert bei der Destillation Benzol, Soda und NH_3 (C.). Gibt mit alkoh. Silbernitratlösung einen orangebraunen Niederschlag (T., *Soc.* **71**, 468; vgl. T., *Soc.* **79**, 408). Reaktionen des Natriumbenzamids s. a. unter Benzamid. — Monokaliumbenzamid KC_7H_6ON. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzamid und 1 Mol.-Gew. Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, STAFFORD, *Am.* **28**, 92). Krystalle. Ziemlich löslich in NH_3. — Dikaliumbenzamid $K_2C_7H_5ON$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzamid und 2 Mol.-Gew. Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (F., ST., *Am.* **28**, 92). Krystalle. Löslich in NH_3. — Silberbenzamid AgC_7H_6ON. *B.* Man löst äquimolekulare Mengen Benzamid und Silbernitrat in warmem Wasser und fügt die berechnete Menge Natronlauge hinzu; es entsteht ein brauner Niederschlag, der rasch weiß wird (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 104; vgl. TITHERLEY, *Soc.* **79**, 408). Weißes Pulver; wird in siedendem Wasser zersetzt (T., E.). — Quecksilberbenzamid $Hg(C_7H_6ON)_2$. *B.* Beim Lösen von Quecksilberoxyd in einer wäßr. Lösung von Benzamid (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] **34**, 146; *A.* **82**, 234). Blätter (aus Alkohol). F: 222° bis 224° (OPPENHEIM, v. CZARNOWSKY, *B.* **6**, 1392), 228—229° (korr.) (OSTROGOVICH, *A.* **291**, 379). Ist sehr beständig; kann aus warmer wäßr. Kalilauge unverändert umkrystallisiert werden (SCHIFF, *B.* **23**, 1816). Reagiert nicht mit Kaliumjodid und scheidet mit Äthylbromid kein Quecksilberbromid ab (SCH.). Die wäßr. Lösung wird durch Kochen mit Kupferspänen nicht zersetzt (SCH.). Reaktionen des Quecksilberbenzamids s. a. unter Benzamid. — $Hg(C_7H_6ON)_2 + 2I$. *B.* Beim Verreiben einer Suspension von Quecksilberbenzamid in Äther mit Jod (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 1553). Rötliches Pulver. Unlöslich in Wasser. — $IHgC_7H_6ON$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $Hg(C_6H_7ON)_2 + 2I$ (s. o.) mit wenig Alkohol (T., E., *B.* **23**, 1554). Mikroskopische Nadeln. F: 194°. Unlöslich in Wasser; beim Kochen erfolgt Zersetzung. Wird von Salzsäure sofort unter Jodabscheidung zersetzt.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Benzamid.

Verbindung $C_{14}H_{15}O_4N$. *B.* Durch Behandlung von Benzamid mit trocknem HCl bei 130° (SCHÄFER, *A.* **169**, 112). — Blätter. F: 99°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

b) Kuppelungsprodukte vom Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHR$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NRR'$ aus Benzamid und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-Verbindungen.

N-Methyl-benzamid $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Natriumbenzoat mit salzsaurem Methylamin (DUNLAP, *Am. Soc.* **24**, 763). Aus Benzoylchlorid und wäßr. Methylamin (VAN ROMBURGH, *R.* **4**, 388). Aus Natriumbenzamid und methylschwefelsaurem Kalium beim Erhitzen (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 403). Man erhitzt N.N-Dimethylbenzamid mit PCl_5 2 Stdn. auf 115—120° und zersetzt das entstandene N-Methyl-benzimidchlorid mit Wasser (v. BRAUN, *B.* **37**, 2814; MERCK, D. R. P. 168728; *C.* **1906** I, 1469). Durch Einw. von Methyljodid auf Benzimino-methyläther oder -isobutyläther (S. 270 bezw. 273) (WHEELER, *Am.* **23**, 139). Durch Oxydation von Benzaldehyd mit Kaliumpersulfat in Gegenwart von Kalk und Methylamin (PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 521). Aus N-Methyl-isobenzaldoxim durch PCl_5 in Äther (BECKMANN, *A.* **365**, 208). — Platten (aus Alkohol). F: 82° (W.), 80—81° (TI.), 78° (VAN R.; D.), 75° (v. BR.; M.). Kp_{765}: 291° (W.); Kp_{11}: 167° (v. BR.; M.). Schwer löslich in Ligroin (VAN R.); leicht in Wasser und verd. Säuren; unlöslich in Alkalien (M.). — Beim 2-stdg. Erhitzen mit n-Kalilauge (2 Mol.-Gew.) auf 100° werden 73,8% gespalten (E. FISCHER, *B.* **31**, 3276). Löst man 1,2 g N-Methyl-benzamid in 12 g absol. Salpetersäure und gießt dann in Wasser, so erhält man m-Nitro-benzoesäure-methylamid (VAN R., *R.* **4**, 389; BLANKSMA, *R.* **21**, 416). Läßt man N-Methyl-benzamid mit absol. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen, so werden Stickstoffoxydul, Methylnitrat und o- und m-Nitro-benzoesäure gebildet (TAVERNE, *R.* **17**, 192). Behandelt man N-Methyl-benzamid mit PBr_5 und destilliert dann, so gehen Benzonitril und Methylbromid über, während etwas Kyaphenin (Syst. No. 3818) zurückbleibt (v. BR., C. MÜLLER, *B.* **39**, 2019). — Physiologische Wirkung des N-Methyl-benzamids: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 460. — NaC_8H_8ON. Körniges Pulver (TI.).

N.N-Dimethyl-benzamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Dimethylamin in äther. Lösung (HALLMANN, *B.* **9**, 846). Durch spontane Zersetzung von [N.N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure]-benzoesäure-anhydrid $(CH_3)_2N \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ (v. BRAUN, *B.* **36**, 3525). — Krystalle. F: 41—42° (H.). Kp: 272—273° (v. B., *B.* **37**, 2814 Anm.); Kp_{15}: 132—133° (v. B., *B.* **36**, 3525). In Wasser leicht löslich (H.). — Trägt man

N.N-Dimethyl-benzamid allmählich in die 10-fache Menge absol. Salpetersäure ein und gießt dann in Wasser, so erhält man Nitrobenzoesäure-dimethylamid (VAN ROMBURGH, *R.* **4**, 385). Läßt man N.N-Dimethyl-benzamid mit absol. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen, so werden Dimethyl-nitramin, o- und m-Nitro-benzoesäure gebildet (TAVERNE, *R.* **17**, 193). N.N-Dimethyl-benzamid gibt mit Phosphorpentachlorid bei 110° zunächst N.N-Dimethyl-benzamidchlorid $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot N(CH_3)_2$, das bei 115—120° in Methylchlorid und N-Methyl-benzimidchlorid $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot CH_3$ zerfällt (v. B., *B.* **37**, 2814; MERCK, D. R. P. 168728; *C.* **1906** I, 1469); findet die Einw. von PCl_5 auf Dimethylbenzamid bei 160—170° statt, so entsteht Benzonitril bezw. Kyaphenin (Syst. No. 3818) (v. B., *B.* **37**, 2814). Flüssiges Phosgen wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf N.N-Dimethylbenzamid ein und bildet N.N-Dimethyl-benzamidchlorid (H.). — Physiologische Wirkung des N.N-Dimethyl-benzamids: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 460.

N-Äthyl-benzamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und wäßr. Äthylaminlösung (VAN ROMBURGH, *R.* **4**, 390). Beim Erhitzen von gepulvertem Natriumbenzamid mit trocknem äthylschwefelsaurem Kalium (BLACHER, *B.* **28**, 2358; TITHERLEY, *Soc.* **79**, 403). Aus Natriumbenzamid und Äthyljodid bei 150° (T., *Soc.* **79**, 393). 10 g Benziminoäthyläther (S. 271) werden mit 16 g Äthyljodid 8 Stdn. auf 100° erhitzt (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **21**, 190). Aus N.N-Diäthyl-benzamid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120—130° und Zersetzung des entstehenden N-Äthyl-benzimidchlorids durch Wasser (v. BRAUN, *B.* **37**, 2815; MERCK, D. R. P. 168728; *C.* **1906** I, 1469). Durch Oxydation von Benzaldehyd mit Kaliumpersulfat in Gegenwart von Kalk und Äthylamin (PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 521). Aus N-Äthyl-carbamidsäure-chlorid $C_2H_5\cdot NH\cdot COCl$ und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 50). — Nadeln (aus Wasser). F: 67° (v. BR.), 68—69° (VAN R.), 71° (T.). Kp_{745}: 285° (T.); Kp: 298—300° (WH., J.). Schwer löslich in heißem Wasser (VAN R.). Physiologische Wirkung: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 460. — $C_9H_{11}ON + HCl$. Dicke Flüssigkeit. Dissoziiert mit Wasser (T.). — $NaC_9H_{10}ON$. Körniges Pulver. Löslich in Benzol (T.).

N-[β-Chlor-äthyl]-benzamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Übergießen von N-Benzoyl-äthylenimin $C_6H_5\cdot CO\cdot N\langle{CH_2 \atop CH_2}$ (Syst. No. 3035) mit verd. Salzsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2933). Beim Eindampfen von 2-Phenyl-oxazolin (Syst. No. 4195) mit überschüssiger Salzsäure (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 2499) oder durch direktes Erwärmen von salzsaurem 2-Phenyl-oxazolin (W. WISLICENUS, KÖRBER, *B.* **35**, 167). Durch Erwärmen von Benzimino-[β-chlor-äthyläther] (S. 272) auf 100° (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **25**, 2386; vgl. W. W., K.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 102° (G., H.), 102—103° (G., N.; W. W., K.). Leicht löslich in Methylalkohol und Äther, schwer in siedendem Ligroin (G., H.).

N-[β-Brom-äthyl]-benzamid $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-Benzoyl-äthylenimin mit verd. Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2933). Beim Schütteln von 6 g bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin mit 250 ccm kalter $^n/_5$-Natronlauge und 6 g Benzoylchlorid; man fügt nach einiger Zeit noch 150 ccm Natronlauge hinzu und schüttelt wieder (G., *B.* **22**, 2222). — Krystalle (aus Benzol). F: 105—106° (G.). — Geht bei schnellem Lösen in heißem Wasser oder kurzem Erhitzen mit Natronlauge in 2-Phenyl-oxazolin C_9H_9ON über (G., HEYMANN, *B.* **23**, 2495). Bei längerem Erhitzen mit Wasser entsteht bromwasserstoffsaurer Benzoesäure-[β-amino-äthyl]-ester (S. 172) (G., H.).

N-[β-Jod-äthyl]-benzamid $C_9H_{10}ONI = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus N-Benzoyl-äthylenimin und verd. Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2933). — Blättchen (aus Essigester). F: 110°.

N-Methyl-N-äthyl-benzamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-N-äthyl-benzamid und methylschwefelsaurem Kalium bei 190—200° (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 407). — Öl. Kp: 280°. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Wasser.

N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-benzamid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem Methyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3549). Beim Schütteln von N-Methyl-äthylenimin (Syst. No. 3035) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (M., F.). — Öl. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht salzsaurer Benzoesäure-[β-methylamino-äthyl]-ester (S. 173).

N.N-Diäthyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Diäthylamin (HALLMANN, *B.* **9**, 846). — Flüssig. Kp: 280—282° (korr.) (H.); D^{15}: 1,019 (VAN ROMBURGH, *R.* **4**, 387). Löst sich in Salzsäure, wird aber daraus durch Wasser gefällt (H.). — Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 272. Liefert mit höchst konz. Salpetersäure ein Nitroderivat $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$ (VAN R.). Gibt mit PCl_5 bei 120—130° N-Äthyl-benzimidchlorid, bei 175°

und längerem Erhitzen Benzonitril und Kyaphenin (Syst. No. 3818) (v. BRAUN, *B.* **37**, 2815). — Physiologische Wirkung: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 460.

N-Propyl-benzamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumbenzamid und propylschwefelsaurem Kalium beim Erhitzen (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 405). Aus Methylendibenzoat und überschüssigem Propylamin in Gegenwart von Alkohol (DESCUDÉ, *C. r.* **135**, 973). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 84,5° (T.), 83° (D.). Kp_{750}: 294° bis 295° (geringe Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in vielen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Ligroin und Wasser (D.). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Ölige Flüssigkeit (T.). — $NaC_{10}H_{12}ON$. Weißes Pulver (T.).

N-[β-Chlor-propyl]-benzamid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Eindampfen von 5-Methyl-2-phenyl-oxazolin mit überschüssiger konz. Salzsäure (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 2500). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 72—73°.

N-[γ-Chlor-propyl]-benzamid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Abdampfen von 1 g 2-Phenyl-pentoxazolin $C_6H_5\cdot C{<}{N\cdot CH_2 \atop O\cdot CH_2}{>}CH_2$ mit 3 g Salzsäure (D: 1,19) (GABRIEL, ELFELDT, *B.* **24**, 3216). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56—57°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Essigester und Benzol.

N-[β-Brom-propyl]-benzamid $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Brom-propylamin und Benzoylchlorid beim Schütteln mit n/5-Natronlauge (HIRSCH, *B.* **23**, 969). Aus 5-Methyl-2-phenyl-oxazolin beim Eindampfen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (G., HEYMANN, *B.* **23**, 2500). — Nadeln (aus Benzol). F: 78° (H.). — Geht durch Behandlung mit 1 Mol.-Gew. KOH in verd. wäßr. oder in alkoh. Lösung in 5-Methyl-2-phenyl-oxazolin über (G., H.).

N-[γ-Brom-propyl]-benzamid $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem γ-Brom-propylamin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (GABRIEL, ELFELDT, *B.* **24**, 3214). Beim Abdampfen von 2-Phenyl-pentoxazolin $C_{10}H_{11}ON$ mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, ELFELDT, *B.* **24**, 3216). — Nadeln (aus Benzol). F: 62°. — Geht beim Lösen in heißem Wasser in bromwasserstoffsaures 2-Phenyl-pentoxazolin über.

N-[β.γ-Dibrom-propyl]-benzamid $C_{10}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-Allyl-benzamid und Brom (KAY, *B.* **26**, 2849). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135°.

N-[γ-Jod-propyl]-benzamid $C_{10}H_{12}ONI = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Beim Schütteln von γ-Jod-propylamin-hydrojodid (Bd. IV, S. 152) mit Benzoylchlorid in wäßr.-alkal. Lösung (FRÄNKEL, *B.* **30**, 2507). — Säulen oder Nadeln (aus Benzol). F: 68°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Ligroin.

N-[δ-Chlor-butyl]-benzamid $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Neben 1.4-Dichlor-butan und Benzonitril bei 1-stdg. Kochen von 1-Benzoyl-pyrrolidin mit PCl_5 (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4122). — Spieße (aus Äther). F: 48—49°. Leicht löslich außer in Ligroin.

N-[δ-Jod-butyl]-benzamid $C_{11}H_{14}ONI = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von N-[δ-Chlor-butyl]-benzamid mit KI (v. BR., BE., *B.* **39**, 4123). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 58°.

N-Isobutyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von Isobutylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WHEELER, *Am.* **23**, 142). Aus Isobutylamin und Methylendibenzoat (DESCUDÉ, *C. r.* **135**, 974). Aus Natriumbenzamid und isobutylschwefelsaurem Kalium beim Erhitzen (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 406). — Nadeln (aus Benzol, Chloroform, Alkohol oder Ligroin). F: 54° (D.), 57° (T.), 57—58° (W.). Kp_{760}: 295—296° (geringe Zers.) (T.); 308—313° (geringe Zers.); Kp_{13}: 173—178° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem Ligroin, fast unlöslich in Wasser (D.). — $C_{11}H_{15}ON + HCl$. Öl (T.). — $NaC_{11}H_{14}ON$ (T.).

N-Methyl-N-isobutyl-benzamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisobutylamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2118). — Öl. Kp: 290—292°.

N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid $C_{12}H_{16}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Kochen von 1-Benzoyl-piperidin mit PCl_5 und Zersetzung der Reaktionsmasse, welche N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzimidchlorid (S. 274) enthält, mit Wasser (v. BRAUN, *B.* **37**, 2916; v. B., STEINDORFF, *B.* **38**, 2337; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905 II**, 1563); man reinigt die Verbindung in Form ihrer Verbindung mit $CaCl_2$ (S. 204) (v. B., ST.). Man destilliert das aus N.N'-Dibenzoyl-pentamethylendiamin und PCl_5 erhältliche Bisimidchlorid $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ im Vakuum und behandelt das erhaltene N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzimidchlorid mit Wasser; Ausbeute ziemlich gering (v. B., MÜLLER, *B.* **38**,

2344). — Krystallpulver (aus Aceton + Wasser oder aus Ligroin + Äther). F: 66° (v. B.; ME.). Kp_{12}: 230—240° (v. B., ST.). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (v. B.; ME.). — Liefert beim Erwärmen mit NaI in Alkohol N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid (v. B., ST.). Gibt mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung N-[ε-Methoxy-n-amyl]-benzamid (v. B., *B.* **42**, 1435). Analog verläuft die Reaktion mit Natriumäthylat (v. B., *B.* **42**, 1434) und Natriumphenolat (v. B., ST., *B.* **38**, 171). Kondensiert sich mit Phthalimidkalium zu N-Benzoyl-N'-phthalyl-pentamethylendiamin (v. B., *B.* **42**, 1434). — $2C_{12}H_{16}ONCl + CaCl_2$. Luftbeständiges Pulver. F: 148—149°; wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt (v. B., ST., *B.* **38**, 2337).

N-[ε-Brom-n-amyl]-benzamid $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2Br$. *B.* Aus ε-Brom-n-amylamin und Benzoylchlorid in stark gekühlter verd. Alkalilauge (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 173). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 59—61°. Leicht löslich in Alkohol, Äther.

N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid $C_{12}H_{16}ONI = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2I$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid mit NaI in Alkohol (v. B., ST., *B.* **38**, 174). — Prismen (aus Äther). F: 54—55°; sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in kaltem Äther, fast unlöslich in Ligroin (v. B., ST.). — Liefert mit KCN ε-Benzamino-n-capronsäure-nitril (v. B., ST.). Gibt mit Natriummalonsäurediäthylester in Alkohol neben 1-Benzoyl-piperidin ein braunes Öl $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, das sich bei der Destillation zersetzt und beim Verseifen mit konz. Salzsäure bei 160—170° 7-Amino-heptansäure (Bd. IV, S. 459) liefert (v. B., *B.* **40**, 1840). Bildet mit Piperidin N-[ε-Piperidino-n-amyl]-benzamid (v. B., ST.).

N-Methyl-N-isoamyl-benzamid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Benzoylieren von Methylisoamylamin (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2120). — Flüssig. Kp: 296° bis 298°.

N-[η-Chlor-n-heptyl]-benzamid $C_{14}H_{20}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Destillation des aus N.N'-Dibenzoyl-heptamethylendiamin und PCl_5 erhältlichen Bisimidchlorids $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ im Vakuum, Überführen des durch Wasserdampf von 1.7-Dichlor-heptan und Benzonitril befreiten Produktes in die $CaCl_2$-Doppelverbindung und Zerlegen der letzteren mit Wasser (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2347). — Krystallpulver (aus Äther oder Äther + Ligroin). F: 63° (v. B., M., *B.* **38**, 2347), 59° (v. B., M., *B.* **39**, 4115).

N-[η-Brom-n-heptyl]-benzamid $C_{14}H_{20}ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2Br$. *B.* Aus η-Brom-n-heptylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 4116). — F: 69°. Sehr schwer löslich in Ligroin.

N-[β-Propyl-n-amyl]-benzamid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Propyl-n-amylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ERRERA, *G.* **26** II, 248). — Nadeln. F: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

N-n-Undecyl-benzamid $C_{18}H_{29}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Aus prim. n-Undecylamin in Äther und Benzoylchlorid (JEFFREYS, *Am.* **22**, 36). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 60°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

N-[α-Methyl-n-decyl]-benzamid, N-sek.-n-Undecyl-benzamid $C_{18}H_{29}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Aus sek. n-Undecylamin (Bd. IV, S. 200) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (PONZIO, *G.* **24** II, 279). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84°.

N-n-Pentadecyl-benzamid $C_{22}H_{37}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Aus dem prim. n-Pentadecylamin (Bd. IV, S. 201) und Benzoylchlorid (JEFFREYS, *B.* **30**, 901; *Am.* **22**, 23). — F: 78°.

N-n-Heptadecyl-benzamid $C_{24}H_{41}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen des salzsauren prim. n-Heptadecylamins mit Benzoylchlorid auf 100° (TURPIN, *B.* **21**, 2489). — Blättchen (aus Benzol). F: 91°.

N-Allyl-benzamid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen von 160 g Benzoesäure mit 130 g Allylsenföl auf 120—125° (KAY, *B.* **26**, 2848). — Öl. Kp_{14}: 173—174° — Geht beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in 5-Methyl-2-phenyl-oxazolin $C_{10}H_{11}ON$ über.

N-[β-Chlor-allyl]-benzamid $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Chlor-allyl]-isothiocyanat (Bd. IV, S. 219) und Thiobenzoesäure in Benzol (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 298). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 95°.

N-[β-Brom-allyl]-benzamid (?) $C_{10}H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CBr:CH_2$ (?). *B.* Aus β-Brom-allylamin (?) (Bd. IV, S. 219) durch Benzoylierung (GALEWSKY, *B.* **23**, 1067). — Nadeln (aus Ligroin). F: 97—98°.

N-Undecenyl-benzamid $C_{18}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Undecenylamin (Bd. IV, S. 228) durch Benzoylieren (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* **33**, 3582). — Blättchen (aus Benzol). F: 41—42°.

N-Octadecenyl-benzamid $C_{25}H_{41}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Elaidinamin (Bd. IV, S. 228) durch Benzoylieren (K., T., *B.* **33**, 3584). — Blättchen (aus Alkohol). F: 63—64°.

N-Dokosenyl-benzamid $C_{29}H_{49}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Brassidinamin (Bd. IV, S. 228) durch Benzoylieren (K., T., *B.* **33**, 3585). — Blättchen. F: 74—75°.

N-[β-Oxy-äthyl]-benzamid, β-Benzamino-äthylalkohol $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 274) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (KNORR, RÖSSLER, *B.* **36**, 1278). — Krystalle. F: ca. 58°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Äther.

N-[β-Phenoxy-äthyl]-benzamid, [β-Benzamino-äthyl]-phenyl-äther $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem [β-Amino-äthyl]-phenyl-äther (Bd. VI, S. 172) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (SCHREIBER, *B.* **24**, 189). — Nadeln (aus stark verd. Essigsäure). F: 93°.

N-[β-(2-Nitro-phenoxy)-äthyl]-benzamid, [β-Benzamino-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus [β-Amino-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 222) und Benzoylchlorid in der Wärme, neben dem Dibenzoylderivat $(C_6H_5 \cdot CO)_2N.CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (S. 214); man wäscht das Produkt mit verd. Sodalösung, um etwas Benzoesäure zu entfernen, und behandelt es dann mit Alkohol, in welchem sich das Monobenzoylderivat schwerer löst (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **24**, 249). — Orangegelbe Blättchen. F: 94—95°. — Indifferent gegen Säuren und Alkalien. Gibt mit Zinn und Salzsäure eine Base $C_{15}H_{14}ON_2$ (Syst. No. 4495).

N-[β-p-Kresoxy-äthyl]-benzamid, [β-Benzamino-äthyl]-p-tolyl-äther $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem salzsauren [β-Amino-äthyl]-p-tolyl-äther und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (SCHREIBER, *B.* **24**, 192). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Eisessig). F: 134°.

N-[β-(2.4-Dimethyl-phenoxy)-äthyl]-benzamid, [β-Benzamino-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylieren von [β-Amino-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther (SCHRADER, *B.* **29**, 2401). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 117—118°.

N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-benzamid, O.N-Dibenzoyl-β-amino-äthylalkohol $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 274) und Benzoylchlorid in wäßr.-alkal. Lösung (KNORR, *B.* **30**, 914; FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1867). Durch Aufkochen von N-[β-Brom-äthyl]-benzamid (S. 202) mit Wasser und Schütteln der erhaltenen Lösung mit Benzoylchlorid und Alkali (GABRIEL, *B.* **38**, 2412). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder aus Äther). F: 88° bis 89° (FO., FI.; G.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, ziemlich in Benzol, sehr wenig in Petroläther (G.).

N-[β-Benzylthio-äthyl]-benzamid, [β-Benzamino-äthyl]-benzyl-sulfid $C_{16}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Amino-äthyl]-benzyl-sulfid (Bd. VI, S. 465) durch Benzoylieren (MICHELS, *B.* **25**, 3051). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 78—80°. — Durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid entsteht 2-Phenyl-thiazolin (Syst. No. 4195).

Bis-[β-benzamino-äthyl]-sulfid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus salzsaurem Bis-[β-amino-äthyl]-sulfid (Bd. IV, S. 287) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (GABRIEL, *B.* **24**, 1114, 3102). — Schuppen (aus Essigester). F: 109—110°.

Bis-[β-benzamino-äthyl]-disulfid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus salzsaurem Bis-[β-amino-äthyl]-disulfid und Benzoylchlorid in Gegenwart von verd. Natronlauge (COBLENTZ, GABRIEL, *B.* **24**, 1123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. — Liefert mit PCl_5 2-Phenyl-thiazolin (Syst. No. 4195).

Bis-[β-benzamino-äthyl]-diselenid $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se-]_2$. *B.* Aus salzsaurem Bis-[β-amino-äthyl]-diselenid durch Benzoylieren (MICHELS, *B.* **25**, 3048). — Gelbe Nadeln. — Gibt mit PCl_5 2-Phenyl-oxazolin (Syst. No. 4195).

N.N-Bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-benzamid $C_{25}H_{23}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Bis-[β-oxy-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 283) und Benzoylchlorid in wäßr.-alkal. Lösung (KNORR, *B.* **30**, 917). — Sirup.

N.N-Bis-[β-methylsulfon-äthyl]-benzamid $C_{13}H_{19}O_5NS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β.β'-Bis-methylsulfon-diäthylamin (Bd. IV, S. 287) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (WALTER, *B.* **27**, 3048). — Blättchen (aus Alkohol) von bitterem Geschmack. F: 131°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Benzol, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform.

N-[β-Oxy-propyl]-benzamid, β-Benzamino-isopropylalkohol $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt N-[β-Brom-propyl]-benzamid (S. 203) mit Wasser, dampft die Lösung ein und kocht den Rückstand mit Kali (HIRSCH, *B.* **23**, 970). Neben 5-Methyl-2-phenyl-oxazolin (Syst. No. 4195) durch Einw. von KOH auf N-[β-Brom-propyl]-benzamid (UEDINCK, *B.* **32**, 968). Beim Eindampfen von bromwasserstoffsaurem Benzoesäure-[β-amino-isopropyl]-ester (S. 174) mit konz. Kalilauge (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 2502). — Blättchen (aus Benzol). F: 92—93° (HI.; G, HE.; UE.).

N-[β-Benzoyloxy-propyl]-benzamid, O.N-Dibenzoyl-β-amino-isopropylalkohol $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Amino-isopropylalkohol (Bd. IV, S. 289) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (PEETERS, *R.* **20**, 264). — Plättchen. F: 87°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, fast unlöslich in Wasser.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-benzamid, [γ-Benzamino-propyl]-phenyl-äther $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem [γ-Amino-propyl]-phenyl-äther (Bd. VI, S. 172) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (LOHMANN, *B.* **24**, 2635). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

Bis-[γ-benzamino-propyl]-disulfid $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem Bis-[γ-amino-propyl]-disulfid (Bd. IV, S. 288) mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (LEHMANN, *B.* **27**, 2172). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. — Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht 2-Phenyl-penthiazolin (Syst. No. 4195).

Bis-[γ-benzoylmethylamino-propyl]-disulfid $C_{22}H_{28}O_2N_2S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus dem Jodmethylat des 2-Phenyl-penthiazolins $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & -S- & CH_2 \\ CH_3\cdot N(I)\cdot CH_2 & \cdot & CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4195) mit 33%iger Kalilauge bei Luftzutritt (PINKUS, *B.* **26**, 1080). — Öl.

N-[β-Benzoyloxy-butyl]-benzamid $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Oxy-butylamin (Bd. IV, S. 292) und überschüssigem Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (TORDOIR, *C.* **1902 I**, 716). — Plättchen. F: 107°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

N-[δ-Phenoxy-butyl]-benzamid, [δ-Benzamino-butyl]-phenyl-äther $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-Phenoxy-butylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4360; vgl. GABRIEL, MAASS, *B.* **32**, 1268). Aus N-[δ-Jod-butyl]-benzamid (S. 203) und Phenolnatrium in siedendem Alkohol (v. BR., BE., *B.* **39**, 4123). — Blättchen (aus Ligroin). F: 72° (G., M.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (G., M.). — Bei der Destillation mit PCl_5 entstehen [δ-Chlor-butyl]-phenyl-äther (Bd. VI, S. 143) und Benzonitril (v. BR., BE., *B.* **39**, 4360; ALBERT, *B.* **42**, 549).

N-[δ-Benzoyloxy-butyl]-benzamid, O.N-Dibenzoyl-δ-amino-butylalkohol $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-Amino-butylalkohol durch Benzoylieren (HENRY, *C.* **1900 II**, 1008). — Nadeln. F: 58°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

N-[ε-Methoxy-n-amyl]-benzamid, Methyl-[ε-benzamino-n-amyl]-äther $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid (S. 203) mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (v. BRAUN, *B.* **42**, 1435). — Sirup. Kp_{12}: 219—222°. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur salzsaures ε-Chlor-n-amylamin (Bd. IV, S. 176).

N-[ε-Äthoxy-n-amyl]-benzamid, Äthyl-[ε-benzamino-n-amyl]-äther $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (v. B., *B.* **42**, 1434). — Öl, erstarrt in Eis. Kp_{14}: 225—228°. — Sehr beständig gegen alkal. Verseifungsmittel. Gibt mit Salzsäure bei höherer Temperatur salzsaures ε-Chlor-n-amylamin.

N-[ε-Phenoxy-n-amyl]-benzamid, [ε-Benzamino-n-amyl]-phenyl-äther $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch längeres Kochen von N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid mit Phenolnatrium in Alkohol (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 171). Man kocht N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid mehrere Stunden mit NaI in Alkohol und erhitzt das rohe N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid mit Phenolnatrium längere Zeit in Alkohol (v. B., ST., *B.* **38**, 961). — Blätter (aus Alkohol + Wasser). F: 89°; leicht löslich in heißem

Alkohol, sehr wenig in kaltem Äther, Ligroin (v. B., St., *B.* **38**, 172). — Wird durch Bromwasserstoffsäure bei 150° in ε-Brom-n-amylamin (Bd. IV, S. 176) umgewandelt (v. B., St., *B.* **38**, 172). Durch Erwärmen mit PCl_5 auf dem Wasserbade und Destillation des intermediär gebildeten Imidchlorids entsteht [ε-Chlor-n-amyl]-phenyläther (Bd. VI, S. 143) (v. B., St., *B.* **38**, 962).

N-[β-Benzoyloxy-α-methyl-butyl]-benzamid, γ-Benzoyloxy-β-benzamino-pentan $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Oxy-α-methyl-butyl]-amin (Bd. IV, S. 293) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Tordoir, *C.* **1902** I, 716). — Blättchen. F: 122°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

N-[ζ-Phenoxy-n-hexyl]-benzamid, [ζ-Benzamino-n-hexyl]-phenyl-äther $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ζ-Phenoxy-n-hexylamin (Bd. VI, S. 173) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 3087; vgl. v. B., St., *B.* **39**, 4112). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 80°; schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol (v. B., St., *B.* **38**, 3087). — Gibt mit PCl_5 destilliert, neben Benzonitril [ζ-Chlor-n-hexyl]-phenyl-äther (Bd. VI, S. 144) (v. B., St., *B.* **39**, 4112).

N-[β-Benzoyloxy-δ-methyl-n-amyl]-benzamid, β-Benzoyloxy-α-benzamino-δ-methyl-pentan $C_{20}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [β-Oxy-δ-methyl-n-amyl]-amin (Bd. IV, S. 298) und Benzoylchlorid (Mousset, *C.* **1902** I, 399). — Plättchen. F: 128°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

N-[γ-Methyl-α-benzoyloxymethyl-butyl]-benzamid, α-Benzoyloxy-β-benzamino-δ-methyl-pentan $C_{20}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [γ-Methyl-α-oxymethyl-butyl]-amin (Bd. IV, S. 298) und Benzoylchlorid (M., *C.* **1902 I**, 399). — Plättchen. F: 124—125°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N-[η-Phenoxy-n-heptyl]-benzamid, [η-Benzamino-n-heptyl]-phenyl-äther $C_{20}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [η-Amino-n-heptyl]-phenyläther (Bd. VI, S. 174) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (v. Braun, Müller, *B.* **39**, 4114). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89—90°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

N-[β-Oxy-γ-o-kresoxy-propyl]-benzamid, [β-Oxy-γ-benzamino-propyl]-o-tolyläther $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Oxy-γ-amino-propyl]-o-tolyl-äther (Bd. VI, S. 357) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Boyd, Knowlton, *Soc.* **95**, 1805). — Nadeln (aus Essigester). F: 114,5—115,5°.

c) Kuppelungsprodukte aus Benzamid und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-Verbindungen bezw. Oxy-oxo-Verbindungen.

N-Oxymethyl-benzamid, N-Methylol-benzamid $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Benzamid und Formaldehyd in Gegenwart von Kaliumcarbonat oder Natronlauge (Einhorn, D. R. P. 156398, 157355; *C.* **1905** I, 55, 57; E., Bischkopff, Szelinski, *A.* **343**, 223). Bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure erhält man aus Benzamid und 40%igem Formaldehyd ein in Äther lösliches Öl (N.N-Bis-oxymethyl-benzamid?), welches an der Luft unter Abgabe von Formaldehyd N-Oxymethyl-benzamid liefert (E., D. R. P. 158088; *C.* **1905** I, 573; E., B., S.). — Sechsseitige Tafeln (aus mit Eisessig angesäuertem Wasser oder aus verd. Alkohol). F: ca. 104—106°; löslich in Chloroform, Ligroin, Benzol, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr wenig in Äther (E.; E., B., S.). — Scheidet aus Tollensscher Silberlösung erst nach einiger Zeit Silber ab (E., B., S.). Spaltet sich beim Erhitzen für sich oder in wäßr. Lösung oder beim Versetzen mit $NaHSO_3$ oder NH_3 in Benzamid und Formaldehyd (E., B., S.). Durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht N-Formylbenzamid (S. 213) (E., B., S.). Gibt beim Kochen seiner alkoh. Lösung mit wenig verd. Salzsäure Methylen-bis-benzamid (Knoevenagel, Lebach, *B.* **37**, 4098). Mit Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid oder Eisessig in der Hitze erhält man Methylen-bis-benzamid, mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung in der Kälte oder mit Formaldehyd in Gegenwart von Wasser und H_2SO_4 bei 30° N-Oxymethyl-[methylen-bis-benzamid] (S. 209) (E., B., S.). Kondensiert sich mit Diäthylamin zu N-Diäthylaminomethyl-benzamid (S. 208), mit Piperidin zu N-Piperidinomethyl-benzamid (E., B., S.). Kondensation mit aromatischen Verbindungen: E., B., S.

Benzaminomethylschweflige Säure $C_8H_9O_4NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz bildet sich beim Erhitzen von Benzamid mit Formaldehyddisulfitlösung auf 195—205° (Knoevenagel, Lebach, *B.* **37**, 4095). — $NaC_8H_8O_4NS$. Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

N-Diäthylaminomethyl-benzamid $C_{12}H_{18}ON_2$ $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N-Oxymethyl-benzamid (S. 207) und Diäthylamin in Alkohol beim Erwärmen oder aus Diäthylamin, Benzamid und Formaldehyd in Methylalkohol beim Erwärmen (EINHORN, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* **343**, 232). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 62—64°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Gasolin. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. — Chloroplatinat. Fleischfarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

Tris-[benzaminomethyl]-amin $C_{24}H_{24}O_3N_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2)_3N$. *B.* Durch Erhitzen von Benzamid mit Hexamethylentetramin bezw. mit Formaldehyd und wäßr. Ammoniak (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] **29**, 542; *C. r.* **135**, 694). Bei der Einw. von gasförmigem NH_3 auf eine absol.-alkoh. Lösung von Methylenglykol-dibenzoat, wenn nach beendigter Reaktion die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft wird; man laugt den Rückstand mit siedendem Wasser aus und krystallisiert das ungelöst gebliebene Tris-[benzaminomethyl]-amin aus Alkohol um (D.). — Geruchlose Krystalle. F: ca. 187°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, CS_2, Benzin, Aceton, schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Chloroform und Eisessig; 100 g absol. Alkohol lösen bei 18° 0,531 g, in der Siedehitze etwa das 8-fache hiervon. — Wird durch verd. Mineralsäuren in Methylen-bis-benzamid (s. u.), Formaldehyd und NH_3 gespalten (D.).

Methylen-bis-benzamid, Bis-benzamino-methan, Hipparaffin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzamid, gelöst in Alkohol, mit Formaldehyd in Gegenwart von etwas Salzsäure (PULVERMACHER, *B.* **25**, 311) oder aus Benzamid und Formaldehyd beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (EINHORN, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* **343**, 226). Entsteht neben Benzonitril beim Erhitzen von Quecksilberbenzamid (S. 201) mit trimolekularem Thioformaldehyd (Syst. No. 2952) auf 200° (P.). Durch Kochen von N-Oxymethyl-benzamid (S. 207) mit etwas verd. Salzsäure in alkoh. Lösung (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4098) oder mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig oder Benzoylchlorid (E., B., S.). Bei der Spaltung von Tris-[benzaminomethyl]-amin (s. o.) durch verd. Mineralsäuren (DESCUDÉ, *C. r.* **135**, 695). Man behandelt benzaminomethylschwefligsaures Natrium (S. 207) unter Äther mit PCl_5, dampft den Äther im Vakuum bei 40—50° ab und läßt das Reaktionsprodukt mit Wasser längere Zeit stehen (KN., L.). Aus Benzonitril, konz. Schwefelsäure und Formaldehyd (KRAUT, *A.* **258**, 109; THIESING, *J. pr.* [2] **44**, 570) oder formaldehydschwefligsaurem Natron (KR.). Aus Benzonitril, Methylal und konz. Schwefelsäure (HEPP, SPIESS, *B.* **9**, 1427). Bei der Oxydation von Hippursäure mit PbO_2 in Gegenwart von verd. Schwefelsäure oder verd. Salpetersäure (H. SCHWARZ, *A.* **75**, 201; *J.* **1878**, 775; KRAUT, Y. SCHWARTZ, *A.* **223**, 42). Durch Einleiten von NH_3 in Methylenglykol-dibenzoat bei 150° (D., *C. r.* **133**, 1213). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220,5—221° (KR., Y. SCHW.; H., SP.), 218—219° (E., B., S.), 218° (TH.; D., *C. r.* **133**, 1214). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in CS_2 und noch leichter in Äther oder kochendem Alkohol (H., SP.). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 22° 0,627 Tle., bei 17° 0,534 Tle., bei 14,5° 0,470 Tle. (KR., Y. SCHW.); schwer löslich in kaltem Chloroform, leicht beim Erwärmen (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 250). Unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure (D: 1,5) (KR., Y. SCHW.; H. SCHW.). Destilliert teilweise unzersetzt (KR., Y. SCHW.; H. SCHW.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Benzamid und Formaldehyd und mit konz. Säuren oder alkoh. Kalilauge in Benzoesäure (H., SP.; KR., Y. SCHW.). Die Spaltung erfolgt durch Wasser selbst bei 180° nur unvollständig (KR., Y. SCHW.).

N-Benzaminomethyl-carbamidsäure-methylester, Hippenyl-carbamidsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Hippursäureazid (S. 247) mit wasserfreiem Methylalkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 267). — Nadelbüschel (aus Benzol). F: 162°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser.

N-Benzaminomethyl-carbamidsäure-äthylester, Hippenyl-carbamidsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (C., *J. pr.* [2] **52**, 266). Beim Erwärmen von feuchtem Hippursäureazid mit überschüssigem C_2H_5I (C.). — Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 162°. Siedet fast unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in CO_2, CH_2O, NH_3 und Benzoesäure.

N-Benzaminomethyl-carbamidsäure-benzylester, Hippenyl-carbamidsäure-benzylester $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (C., *J. pr.* [2] **52**, 267). — Nadeln (aus Benzol). F: 162°. Siedet unzersetzt.

N-Benzaminomethyl-carbamidsäure-chlorid, Hippenyl-carbamidsäure-chlorid $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf Hippursäureazid in absol. Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 270; **87**, 521). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

N.N'-Bis-[benzaminomethyl]-harnstoff, Dihippenylharnstoff $C_{17}H_{18}O_3N_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Hippursäureazid mit Wasser; der Niederschlag wird sofort abfiltriert und wiederholt mit Wasser ausgekocht (C., *J. pr.* [2] **52**, 262). — Mikroskopische Nädelchen (aus Eisessig). F: 246°. Fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Formaldehyd.

Benzaminomethyl-isocyanat, Benzaminomethyl-carbonimid, Hippenylisocyanat $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N:CO$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Forster, *Soc.* **95**, 434; Curtius, *J. pr.* [2] **87**, 518. — *B.* Aus Hippursäureazid beim vorsichtigen Erhitzen bis zum Verpuffen (C., *J. pr.* [2] **52**, 265) oder beim Kochen mit wasserfreiem Benzol (C., *J. pr.* [2] **52**, 265; **87**, 519). — Blätter (aus Benzol). F: 98° (C., *J. pr.* [2] **52**, 265).

N-Oxymethyl-[methylen-bis-benzamid] $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Oxymethyl-benzamid (S. 207) durch Lösen in 10%iger Kalilauge und Schütteln mit Benzoylchlorid oder durch Behandeln mit Formaldehyd und verd. Schwefelsäure (Einhorn, Bischkopff, Szelinski, *A.* **343**, 225). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 182,5°. Löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Chloroform. — Liefert beim Erwärmen in Lösung Methylen-bis-benzamid (S. 208).

N.N-Bis-[benzaminomethyl]-benzamid, Tribenzoyldiaminodimethylamin $C_{23}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht neben 1.3.5-Tribenzoyl-1.3.5-triazinhexahydrid (Syst. No. 3796) aus Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Duden, Scharf, *A.* **288**, 250). — F: 266—267°. Sehr wenig löslich in Äther und heißem Alkohol. — Wird von Mineralsäuren in NH_3, CH_2O und Benzoesäure zerlegt.

Äthyliden-bis-benzamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Aldehydammoniak und Benzoylchlorid (Limpricht, *A.* **99**, 119). Aus Acetaldehyd und Benzamid bei Gegenwart einiger Tropfen verd. Salzsäure (Nencki, *B.* **7**, 159). Beim Sättigen eines Gemisches von Benzonitril und Acetaldehyd mit HCl unter Kühlung (Henle, Schupp, *B.* **38**, 1370). Durch Lösen von Paraldehyd in konz. Schwefelsäure unter Kühlung und Zusatz von Benzonitril; man fällt nach einigen Stunden mit Wasser (Hepp, Spiess, *B.* **9**, 1425). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (Hepp, Sp.), 202—204° (Kraut, Y. Schwartz, *A.* **223**, 44), 187—188° (Henle, Sch.). Sublimiert unzersetzt; ziemlich leicht löslich in Chloroform, CS_2, leicht in Äther und heißem Alkohol (Hepp, Sp.). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 17° 1,129 Tle. und bei 22° 1,235 Tle. (Kr., Y. Schw.). — Zerfällt mit konz. Salzsäure in der Kälte in Aldehyd und Benzamid (Hepp, Sp.). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder mit Mineralsäuren erhält man Benzoesäure (Hepp, Sp.).

[α-Benzamino-äthyl]-carbamidsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanin-azid (S. 250) in siedendem Methylalkohol (Curtius, v. d. Linden, *J. pr.* [2] **70**, 146). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 150°. Leicht löslich in absol. Alkohol, kaum in Wasser.

[α-Benzamino-äthyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanin-azid und siedendem Alkohol (Curtius, v. d. Linden, *J. pr.* [2] **70**, 146). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in absol. Alkohol, kaum in Wasser.

N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benzamid, Chloral-benzamid $C_9H_8O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Beim Auflösen von Benzamid in Chloral (Jacobsen, *A.* **157**, 245). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung gleichmolekularer Mengen Benzonitril und Chloralhydrat (Pinner, Klein, *B.* **11**, 10). — Tafeln (aus Alkohol). F: 150° bis 151° (Wallach, *B.* **5**, 255). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem (J.). — Liefert in alkoh. Lösung mit KCN die Verbindung $C_{20}H_{14}ON_4Cl_4$ (s. u.) (R. Schiff, Speciale, *G.* **9**, 335; *J.* **1879**, 552). Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht ein Anhydrisierungsprodukt (Moscheles, *B.* **24**, 1803; vgl. Feist, *B.* **45**, 959). Physiologische Wirkung von Chloralbenzamid: Nebelthau, *A. Pth.* **36**, 457.

Verbindung $C_{20}H_{14}ON_4Cl_4$. *B.* Entsteht neben Blausäure bei der Einw. von Cyankalium auf Chloral-benzamid in Alkohol (R. Schiff, Speciale, *G.* **9**, 335; *J.* **1879**, 552). Krystalle (aus verd. Alkohol oder Äther). F: 131°.

Trichloräthyliden-bis-benzamid $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Durch Mischen von 1 Mol.-Gew. Chloral, 2 Mol.-Gew. Benzonitril und konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (Hepp, Spiess, *B.* **9**, 1428). — Nadeln. F: 257° (H., Sp.), 267° (Béhal, Choay, *A. ch.* [6] **26**, 33). Sehr schwer löslich in Äther, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in kochendem Alkohol (H., Sp.).

Trichloräthyliden-benzamid $C_9H_6ONCl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N:CH\cdot CCl_3$ [1]). *B.* Beim Behandeln von Chloral-benzamid (S. 209) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MOSCHELES, *B.* **24**, 1803). — Zersetzt sich bei 142°. — Im Tierversuch wirkungslos.

N-Benzoyl-isoacetoxim $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N\overset{}{\underset{O}{—}}C(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N(:O):C(CH_3)_2$ s. Syst. No. 4190.

N-[β.β.γ-Trichlor-α-oxy-butyl]-benzamid, Butyrchloral-benzamid $C_{11}H_{12}O_2NCl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Butyrchloralhydrat (Bd. I, S. 664) mit 1 Mol.-Gew. Benzamid auf dem Wasserbade (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 684; *Bl.* [4] 1, 203, 205; vgl. PINNER, *A.* **179**, 40; R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* **10**, 1785; R. SCH., *B.* **25**, 1690; TARUGI, *G.* **24** I, 232). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—178° (FR.).

Önanthyliden-bis-benzamid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Önanthol mit Benzamid (MEDICUS, *A.* **157**, 44). — Flockig-krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 128°. Unlöslich in Wasser, Salzsäure und Kalilauge, schwer löslich in siedendem Äther, leicht in siedendem Alkohol. — Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure leicht in Önanthol und Benzamid.

Benzal-bis-benzamid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzaldehyd mit Benzamid (ROTH, *A.* **154**, 76; V. MEYER, HOFFMANN, *B.* **25**, 211). Bei der Einw. von Ammoniak auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoylchlorid (V. M., H.). Aus Bis-[α-oxy-benzyl]-amin (Bd. VII, S. 212) und Benzoylchlorid in Gegenwart von K_2CO_3 (FRANCIS, *B.* **42**, 2218). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (V. M., H.), 221° (F.). Unlöslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol (R.).

Cuminal-bis-benzamid $C_{24}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Benzamid (RAAB, *B.* **8**, 1150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzochinon-(1.4)-benzoylimid-semicarbazon bezw. **[p-Benzamino-benzol]-azoformamid** $C_{14}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus p-Amino-benzolazoformamid (Bd. VII, S. 629) und Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3809). — Orangefarbene Nädelchen (aus Aceton). F: 218° (Zers.).

Desyliden-bis-benzamid, ms.ms-Bis-benzamino-desoxybenzoin $C_{28}H_{22}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzil, Benzonitril und H_2SO_4; durch Behandeln mit kochendem Wasser, in welchem sie löslich ist, trennt man die Verbindung von der mit entstandenen Verbindung $C_{28}H_{21}O_3N$ (s. bei Benzonitril, S. 280) (JAPP, TRESIDDER, *B.* **16**, 2653). — Prismen mit 2 Mol. Alkohol (aus Alkohol). Verliert an der Luft den Alkohol und schmilzt bei 176° (J., KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 708 Anm.).

Benziminomethyl-acetylaceton bezw **Benzaminomethylen-acetylaceton** $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Äthoxymethylen-acetylaceton (Bd. I, S. 854) und Benzamid bei 160° (CLAISEN, *A.* **297**, 67). — Nadeln (aus siedendem Essigester). F: 101°.

Benzamino-acetaldehyd, Hippuraldehyd $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von Benzamino-acetal (s. u.) in stark gekühlte Salzsäure (D: 1,19); man verdampft nach 4—5 Stunden die Lösung im Vakuum bei 40° (E. FISCHER, *B.* **26**, 465). — Harz. — Bromwasser oxydiert zu Hippursäure. — $C_9H_9O_2N + HCl$. Krystalle. Schmilzt rasch erhitzt bei 110—115° unter Zersetzung.

N-Acetalyl-benzamid, Benzamino-acetal $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Amino-acetal und Benzoylchlorid bei 0° in Gegenwart von Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **26**, 465). — Krystalle. F: 38°; siedet nicht ganz unzersetzt an der Luft; Kp_{15}: 205—206° (korr.) (E. FI., *B.* **26**, 465). Kp_{50}: 228° (FRITSCH, *B.* **26**, 421). In 50—60° warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem oder heißem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin (E. FI., *B.* **26**, 465). — Rauchende Schwefelsäure erzeugt Benzamid (E. FI., *B.* **27**, 168). Konz. Salzsäure gibt Hippuraldehyd s. o.) (E. FI., *B.* **26**, 465).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist diese Verbindung von FEIST (*B.* **45**, 958) als Gemisch erkannt worden.

N-Butyl-N-acetalyl-benzamid, N-Butyl-N-benzoyl-aminoacetal $C_{17}H_{27}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Butylamino-acetal (Bd. IV, S. 310) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PAAL, VAN GEMBER, *Ar.* **246**, 312). — Gelbliche, sirupöse Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren.

N-Isoamyl-N-acetalyl-benzamid, N-Isoamyl-N-benzoyl-aminoacetal $C_{18}H_{29}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isoamylamino-acetal (Bd. IV, S. 310) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (P., VAN G., *Ar.* **246**, 314). — Dickes Öl.

N-Allyl-N-acetalyl-benzamid, N-Allyl-N-benzoyl-aminoacetal $C_{16}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Allylamino-acetal (Bd. IV, S. 311) durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (P., VAN G., *Ar.* **246**, 310). — Gelbliches, dickflüssiges Öl. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

N-[γ.γ-Diäthoxy-propyl]-benzamid, β-Benzamino-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal (Bd. IV, S. 312) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (WOHL, WOHLBERG, *B.* **34**, 1920). — Gelblicher Sirup. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther. — Wird von wäßr. Oxalsäurelösung zu 2-Phenyl-metoxazin $C_6H_5\cdot C{<}^{N\cdot CH_2}_{O\cdot CH}{>}CH$ (Syst. No. 4195) kondensiert.

Verbindung $C_{28}H_{50}O_7NCl$ aus Benzoylchlorid und Tris-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin s. S. 194.

N-[β.β-Bis-äthylsulfon-propyl]-benzamid, β.β-Bis-äthylsulfon-α-benzamino-propan, Benzamino-sulfonal $C_{14}H_{21}O_5NS_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Bis-äthylsulfon-α-amino-propan (Bd. IV, S. 317) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2754). — Tafeln (aus Wasser). F: 98—100°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den übrigen Solvenzien.

Methyl-[γ-benzamino-propyl]-keton $C_{12}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von α-Methyl-pyrrolin (Syst. No. 3047) mit Benzoylchlorid und Kalilauge (GABRIEL, *B.* **42**, 1241). — Nadeln (aus Äther). F: 66—67°.

Methyl-[α-benzamino-isopropyl]-keton $C_{12}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei $^3/_4$-stdg. Kochen des Oxims (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 19 Vol. Wasser) (WALLACH, *A.* **262**, 334). — F: 120—121°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in Kalilauge.

Oxim, Monobenzoyl-amylennitrolamin $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)$: $N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen einer Lösung des Benzoats des Methyl-[α-benzamino-isopropyl]-ketoxims (S. 300) in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. KOH, gelöst in Alkohol (WALLACH, *A.* **262**, 333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184—185°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther. Unverändert löslich in Kalilauge. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Methyl-[α-benzamino-isopropyl]-keton (s. o.).

Methyl-[δ-benzamino-butyl]-keton $C_{13}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Benzoylchlorid in die abgekühlte Lösung von Δ^2-Tetrahydro-α-picolin (Syst. No. 3047) in $10^0/_0$ige Kalilauge (LIPP, *A.* **289**, 205). — Nadeln (aus Äther). F: 75—76°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig löslich in Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 175° in Benzoesäure und Δ^2-Tetrahydro-α-picolin.

Oxim $C_{13}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Methyl-[δ-benzamino-butyl]-keton und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumcarbonat (L., *A.* **289**, 207). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther.

Methyl-[δ-(methyl-benzoyl-amino)-butyl]-keton $C_{14}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt die wäßr. Lösung N-Methyl-Δ^2-tetrahydro-α-picolin (Syst. No. 3047) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (LIPP, WIDNMANN, *B.* **38**, 2475). — Farbloses dickes Öl. Wird bei —12° nicht fest. Schwer löslich in kaltem Wasser (die Lösung reagiert alkalisch), leicht in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich mit rauchender Salzsäure erst bei 140—150° in Benzoesäure und N-Methyl-tetrahydropicolin.

Oxim $C_{14}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus dem Keton (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumcarbonat (L., W., *B.* **38**, 2476). — Gelbes Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Kalilauge, wird durch Kohlensäure aus dieser Lösung wieder als Öl abgeschieden.

Propyl-[δ-benzamino-butyl]-keton $C_{15}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von γ-Conicein (Syst. No. 3047) in Gegenwart von Natronlauge (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3096). — Prismatische Krystalle (aus Äther + Ligroin)

oder Nadeln (aus viel Wasser). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äthylalkohol und Methylalkohol. — Wird von konz. Salzsäure bei 120° in γ-Conicein übergeführt.

2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther-benzoylimid, m-Xylochinol-äthyläther-benzoylimid $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C_6H_3(CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Xylochinoläthyläther-imid (Bd. VIII, S. 24) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BAMBERGER, *B.* **40**, 1924). — Nädelchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 79—80°.

Salicylal-bis-benzamid $C_{21}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man schüttelt [2-Benzoyloxy-benzal]-bis-benzamid (s. u.) mit wäßr. Natronlauge und Alkohol bis zur völligen Auflösung und säuert unter Kühlung mit sehr verd. Salzsäure an (TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1942). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 192°. Löslich in kaltem Pyridin, Aceton, heißem Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther. Löst sich nur langsam in kalter verdünnter Natronlauge, sehr viel leichter in Gegenwart von Alkohol. Gibt in Aceton mit alkoholischem $FeCl_3$ eine grüne, in Purpur übergehende Färbung.

[2-Benzoyloxy-benzal]-bis-benzamid $C_{28}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim 1-stdg. Einleiten von HCl in die siedende Lösung von 40 g Salicylaldehyd und 80 g Benzamid in ca. 200 ccm Benzol (TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1940). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Sehr leicht löslich in Pyridin, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigester, Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge in Salicylaldehyd, Benzoesäure und NH_3. Durch kaltes Alkali + Pyridin wird Dibenzamid gebildet. Alkoh. Natronlauge spaltet in der Kälte nur das O-Benzoyl ab.

Acetonlösliches N-Salicylal-benzamid $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (?). *B.* Entsteht neben acetonunlöslichem Salicylalbenzamid beim Erhitzen von 10 g Salicylaldehyd, 10 g Benzamid und 6 g Natriumacetat auf 140° (TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1934, 1939; vgl. CEBRIAN, *B.* **31**, 1603). — Gelbliches Pulver, das sich bei 190° dunkel färbt; unlöslich in Äther, Essigester, Petroläther, schwer löslich in Benzol, Chloroform, löslich in Alkohol, Pyridin, sehr leicht löslich in kaltem Aceton und in Alkalien, gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung (T., M.).

Acetonunlösliches N-Salicylal-benzamid $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (?). *B.* siehe oben bei acetonlöslichem N-Salicylal-benzamid (TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1940; vgl. CEBRIAN, *B.* **31**, 1603). — Gelbes amorphes Pulver, das sich bei ca. 200° zersetzt; unlöslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, schwer löslich in heißem Eisessig, löslich in Pyridin (T., M.). Gibt bei Zusatz von wenig Aceton zunächst eine homogene Flüssigkeit, fällt aber bei Zusatz von mehr Aceton als flockiger in Aceton sehr wenig löslicher Niederschlag aus (T., M.). Leicht löslich in Alkali (T., M.). Gibt mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung Purpurfärbung (T., M.).

N-[2-Äthoxy-benzal]-benzamid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Äthylierung des Salicylalbenzamids (es wurde das Gemisch von acetonlöslichem und acetonunlöslichem Salicylalbenzamid angewandt) (CEBRIAN, *B.* **31**, 1603; vgl. TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1934). — Gelblich weißes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (C.). Löslich in $CHCl_3$, Alkohol, Eisessig und CS_2 (C.).

N-[2-Acetoxy-benzal]-benzamid $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Acetylieren von Salicylalbenzamid (es wurde das Gemisch von acetonlöslichem und acetonunlöslichem Salicylalbenzamid angewandt) (C., *B.* **31**, 1603; T., M., *Soc.* **93**, 1934). — Weißes, amorphes Pulver. F: 211—212° (C.). Leicht löslich in Eisessig, Essigester und $CHCl_3$, löslich in Alkohol und CS_2, unlöslich in Alkali (C.).

Anisal-bis-benzamid $C_{22}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 13,6 Tln. Anisaldehyd mit 24,2 Tln. Benzamid auf 120—180° (SCHUSTER, *A.* **154**, 82). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in kochendem Alkohol. — Verändert sich nicht beim Kochen mit Alkalien, wird aber von Salzsäure unter Abscheidung von Anisaldehyd zerlegt.

Benzaminomethylen-acetylaceton $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ ist desmotrop mit Benziminomethyl-acetylaceton $C_6H_5\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$, S. 210.

O.N-Dibenzoyl-glykosamin $C_{20}H_{21}O_7N = (C_6H_5\cdot CO)_2NC_6H_{11}O_5$. *B.* Beim Auflösen von Pentabenzoylglykosamin (S. 213) in warmer rauchender Salpetersäure (KUENY, *H.* **14**, 363). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 166°. Leichter löslich als das Pentabenzoylderivat.

Pentabenzoylglykosamin $C_{41}H_{33}O_{10}N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CHO$. *B.* Aus Glykosaminhydrochlorid, gelöst in Wasser, mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PUM, *M.* **12**, 436; vgl. BAUMANN, *B.* **19**, 3220; KUENY, *H.* **14**, 353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (P.). Löst sich in 200 Tln. kalten Alkohols (P.).

d) Kuppelungsprodukte aus Benzamid und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

N-Formyl-benzamid, N-Benzoyl-formamid, Benzaminoformaldehyd $C_8H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus N-Oxymethyl-benzamid (S. 207), $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 bei 30–45° (EINHORN, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* **343**, 227). — Prismatische Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 120°. Nadeln mit 1 Mol. Benzol (aus Benzol). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol symm. Formyl-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$, in Eisessig 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3809).

N-Acetyl-benzamid, N-Benzoyl-acetamid $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benziminoisobutyläther mit Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 9). Aus Benzonitril und Eisessig bei 220° (COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 6). — Beim Erhitzen von Natriumbenzamid (S. 201) mit Essigsäureanhydrid (BLACHER, *B.* **28**, 2355) in Benzollösung in geringer Menge (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1686). Aus Benzoesäureanhydrid und Natriumacetamid (Bd. II, S. 177) (B.). Aus Natriumbenzamid und Acetylchlorid in Benzol, jedoch nicht aus Benzoylchlorid und Natriumacetamid (T., *Soc.* **79**, 395). — Krystalle. F: 115° (C., D.; BL.), 117° (T.), 120° (P., *B.* **25**, 1436). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (P.).

N-Propionyl-benzamid, N-Benzoyl-propionamid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch einige Tropfen Salzsäure aus dem N-Propionyl-benziminoäthyläther in äther. Lösung (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 72). — Nadeln oder Prismen. F: 98°.

N-Butyryl-benzamid, N-Benzoyl-butyramid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln der äther. Lösung des N-Butyryl-benziminoäthyläthers mit konz. Salzsäure (WH., WA., M., *Am.* **20**, 72). — Prismen. F: 104–105°.

N-Benzoyl-tetradecylpropiolsäure-amid $C_{24}H_{35}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C:C \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von Tetradecylpropiolsäureamid (Bd. II, S. 494) (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* **33**, 3590). — F: 114–115°.

Dibenzamid $C_{14}H_{11}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO)_2NH$.

B. Bei der Einw. von Natriumamid in Benzol auf Phenylbenzoat (TITHERLEY, *Soc.* **81**, 1528). Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Natriumacetamid in Pyridin (unter Kühlung) oder in Benzol (T., *Soc.* **85**, 1687). Neben Benzamid beim Eintragen von mit Äther befeuchtetem Kaliumamid in eine äther. Lösung von Benzoylchlorid (BAUMERT, LANDOLT, *A.* **111**, 5). Neben Benzamid und Tribenzamid, bei eintägigem Stehen von 10 g Benzoylchlorid mit 15 g trocknem Ammoniumcarbonat (JAFFÉ, *B.* **25**, 3120). Beim Eintragen von Acetamid in ein Gemisch von Benzoylchlorid und Pyridin (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 627; vgl. auch T., *Soc.* **85**, 1684). Durch Erhitzen von Benzamid mit Äthylbenzoat bei Gegenwart von Natriumamid (T., *Soc.* **81**, 1530). Aus Benzamid und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (T., *Soc.* **85**, 1684). Bei 1-stdg. Erhitzen von Natriumbenzamid mit Benzoesäureanhydrid auf 160° (BLACHER, *B.* **28**, 2355). Neben Tribenzamid aus Natriumbenzamid und Benzoesäureanhydrid in Pyridin oder Benzol (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1675, 1687). Neben Tribenzamid beim Digerieren von Natriumbenzamid mit überschüssigem Benzoylchlorid (CURTIUS, *B.* **23**, 3041). Aus Natriumbenzamid und Benzoylchlorid in Benzol (T., *Soc.* **79**, 395). Neben Tribenzamid aus 3,5 g Natriumbenzamid, suspendiert in Xylol, und 3,5 g Benzoylchlorid (BLACHER, *B.* **28**, 434). Aus N-Benzyl-benziminomethyl- oder äthyläther (Syst. No. 1697) durch Oxydation an der Luft (LANDER, *Soc.* **83**, 328). Neben N-Benzoyl-benzamidin durch Zusammenbringen von 10 g Benzonitril mit 7 g rauchender Schwefelsäure unter Kühlung und Behandeln des Produktes nach 24-stdg. Stehen mit Wasser (GUMPERT, *J. pr.* [2] **30**, 87; KRAFFT, *B.* **23**, 2390; vgl. EITNER, *B.* **25**, 465). Durch Einw. von Schwefelsäure auf Benzonitril in Gegenwart von P_2O_5 und Behandeln des Produktes mit Wasser (BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 975). Beim Erhitzen von Benzonitril mit Benzoesäure im geschlossenen Rohr auf 260° (COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 1,10). Durch Erhitzen von 30 g Benzonitril mit 16 g Benzoylchlorid und 16 g $AlCl_3$ auf 100° und Eintragen des Produktes in Wasser (KRAFFT, *B.* **23**, 2389). N-Benzoyl-benzamidin zerfällt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure

auf 70—80° in NH_3 und Dibenzamid (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 765; vgl. PI., *B.* **17**, 2006; **22**, 1605). Dibenzamid entsteht neben „Dibenzenylazoxim" (3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol, Syst. No. 4496) und Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin (S. 330) durch Eintragen von α-Benzildioxim (Bd. VII, S. 760) in eine siedende Lösung von PCl_5 in $POCl_3$ und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser (GÜNTHER, *B.* **21**, 517; *A.* **252**, 65). Lophin (2.4.5-Triphenylglyoxalin, Syst. No. 3492) zerfällt beim Erwärmen mit CrO_3 und Eisessig glatt in Benzamid und Dibenzamid (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* **13**, 708).

Darst. Man trägt in ein Gemisch von 7 Tln. konz. Schwefelsäure und 4 Tln. P_2O_5 allmählich 7 Tle. Benzonitril ein, schüttelt die Masse durch, versetzt nach einigen Stunden mit Wasser und läßt die Flüssigkeit stehen; die ausgeschiedenen Nadeln krystallisiert man aus verd. Alkohol um (BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 975).

Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). Rhombisch bipyramidal (VOM RATH, *Ann. d. Physik* **110**, 109; BAUMERT, LANDOLT, *A.* **111**, 6; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 226). F: 148° (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* **13**, 708). 10000 Tle. Wasser von 15° lösen 12 Tle. (BAUMERT, LANDOLT, *A.* **111**, 6). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol (BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 975). Dibenzamid ist eine einbasische Säure; es löst sich leicht in kalter verd. Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes $NaC_{14}H_{10}O_2N$ (s. u.) und kann aus der Lösung durch sofortigen Zusatz von Säure größtenteils unverändert ausgeschieden werden (BARTH, S.; KRAFFT, *B.* **23**, 2392). — Dibenzamid zerfällt bei der Destillation selbst bei 15 mm Druck in Benzonitril und Benzoesäure (KR.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° oder beim Schütteln mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur zunächst in Benzamid und Benzoesäure (KR.). Beim Kochen mit Alkalilauge wird unter NH_3-Entwicklung Benzoesäure gebildet (BARTH, S.). Auch verd. Säuren bewirken eine allmähliche Spaltung des Dibenzamids (KR.). Dibenzamid geht beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° im geschlossenen Rohr (GUMPERT, *J. pr.* [2] **30**, 88), aber auch schon beim Lösen in warmem wäßr. Ammoniak (PINNER, *B.* **22**, 1607) in Benzamid über. Einw. von Jod auf die Natriumverbindung des Dibenzamids: CURTIUS, *B.* **23**, 3040. — Die Silberverbindung des Dibenzamids liefert beim Kochen mit Äthyljodid in Äther N-Benzoyl-benziminoäthyläther (S. 272) (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 65, 73). Dibenzamid wird beim Kochen mit Alkohol in Benzoesäureäthylester und Benzamid übergeführt (KR.). Die Natriumverbindung des Dibenzamids reagiert mit Benzoesäureanhydrid in siedendem Benzol unter Bildung von Tribenzamid (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1688). Dibenzamid liefert auch mit Benzoylchlorid in Pyridin Tribenzamid (T., *Soc.* **85**, 1685). — Physiologische Wirkung von Dibenzamid: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 457.

$NaC_{14}H_{10}O_2N$. *B.* Aus Dibenzamid durch 1—2-tägiges Digerieren mit Natrium in Äther (KRAFFT, *B.* **23**, 2392), durch 30-stdg. Kochen mit Natrium in Xylol (CURTIUS, *B.* **23**, 3039) oder bei der Einw. von Natriumamid in Benzol (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1688). Glänzende Täfelchen. Schmilzt bei 150° und erstarrt wieder bei 230° (C.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Äther (C.). — $AgC_{14}H_{10}O_2N$. *B.* Aus der wäßr. Lösung der Natriumverbindung mit $AgNO_3$ (BARTH, SENHOFER, *B.* **9**, 977). Bei Zusatz von $AgNO_3$ zur alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Dibenzamid (KR.). Weißer krystallinischer Niederschlag.

N-Äthyl-dibenzamid $C_{16}H_{15}O_2N = (C_6H_5\cdot CO)_2N\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes des N-Äthyl-benzamids in Toluol mit Benzoesäureanhydrid (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 73). — F: 101—102°.

N-[β-(2-Nitro-phenoxy)-äthyl]-dibenzamid, [β-Dibenzoylamino-äthyl]-[2-nitrophenyl]-äther $C_{22}H_{18}O_5N_2 = (C_6H_5\cdot CO)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von [β-Amino-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther mit überschüssigem Benzoylchlorid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **24**, 251). — Gelbe Nadeln. F: 121—122°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Tribenzamid $C_{21}H_{15}O_3N = (C_6H_5\cdot CO)_3N$. *B.* Entsteht neben Benzamid und Dibenzamid bei 1-tägigem Stehen von 10 g Benzoylchlorid mit 15 g trocknem Ammoniumcarbonat (JAFFÉ, *B.* **25**, 3121). Neben Dibenzamid bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Natriumbenzamid in Pyridin (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1687). Neben Dibenzamid aus Natriumbenzamid beim Digerieren mit überschüssigem Benzoylchlorid (CURTIUS, *B.* **23**, 3041) oder bei der Einw. von Benzoylchlorid in Xylol (BLACHER, *B.* **28**, 435). Aus Dibenzamid und Benzoylchlorid in Pyridin (T., *Soc.* **85**, 1685). Aus Natriumdibenzamid und Benzoesäureanhydrid in siedendem Benzol (T., *Soc.* **85**, 1688). Durch Erhitzen von 4 g N-Benzoylbenziminoäthyläther mit 2,2 g Benzoylchlorid auf 130—150° (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 73). Tribenzamid tritt in geringer Menge auf, wenn Harn mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt wird (ELLINGER, RIESSER, *H.* **62**, 271). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 202° (C.), 207—208° (BL.). Sublimiert unzersetzt (C.). Unlöslich in kaltem Alkohol (C.) und Ligroin (BL.); schwer löslich in Äther (C.), leicht in heißem Benzol, Toluol und Xylol (BL.). — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Natriumbenzoat und NH_3 (C.).

Oxalsäure-bis-benzoylamid, N.N'-Dibenzoyl-oxamid $C_{16}H_{12}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Aus Natriumbenzamid und Dimethyloxalat bei 110—130° (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1680). Aus Natriumbenzamid und Diäthyloxalat in siedendem Benzol (DIELS, STEIN, *B.* **40**, 1667). Aus der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N:C - C:N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HN - CH\cdot OH \end{matrix}$ (Syst. No. 3240) beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Eisessiglösung oder durch Erhitzen mit CrO_3 + Eisessig (DIELS, STEIN, *B.* **40**, 1666, 1667). — Weiße Nadeln (aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Anziehung von Feuchtigkeit) (T.); würfelähnliche Prismen (aus Eisessig) (D., ST.). F: 227° (Zers.) (T.), 214—215° (Zers.) (D., ST.). Unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol, Aceton und Methyl-äthyl-keton (D., ST.). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure (T.). — Beim Erhitzen der sauren Lösung spaltet sich Benzamid ab (T.). Diese Spaltung wird durch Natronlauge schon in der Kälte bewirkt (T.).

Bernsteinsäure-mono-benzoylamid, N-Benzoyl-succinamidsäure $C_{11}H_{11}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) mit 1 Mol.-Gew. Natriumbenzamid in Benzol (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1689). Durch Erwärmen von N-Benzoyl-succinimid (Syst. No. 3201) mit Sodalösung (T., *Soc.* **85**, 1686). — Farblose Prismen (aus Wasser). F: 180°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge in Benzamid, Bernsteinsäure und Benzoesäure.

Bernsteinsäure-bis-benzoylamid, N.N'-Dibenzoyl-succinamid $C_{18}H_{16}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Neben N-Benzoyl-succinamidsäure beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Natriumbenzamid in Benzol (T., *Soc.* **85**, 1690). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 211°. Unlöslich in heißem Wasser, Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Natronlauge.

e) Kuppelungsprodukte aus Benzamid und Kohlensäure.

N-Benzoyl-carbamidsäure-äthylester, N-Benzoyl-urethan $C_{10}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Benzoyl-allophansäure-äthylester (S. 216) bei 10—12-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Urethan mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Pyridin auf 100°; man schüttelt das Produkt mit überschüssiger Natronlauge und Äther aus, fällt die alkal. Lösung mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag aus heißem Alkohol um; beim Abkühlen scheidet sich fast reiner Benzoyl-allophansäure-äthylester aus; aus der Mutterlauge erhält man das Benzoyl-urethan, wenn man sie warm mit Wasser bis zur Trübung versetzt (v. PECHMANN, VANINO, *B.* **28**, 2383). Durch Lösen von Benzoyl-isocyanat in Alkohol (BILLETER, *B.* **36**, 3220). Beim Kochen einer verd. alkoh. Lösung von N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ (S. 218) mit Bleioxyd (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **10**, 254). Aus N-Carbäthoxy-benziminomethyläther (S. 271) durch verd. Salzsäure (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 70). — Nadeln oder Säulen (aus verd. Alkohol). F: 110—111° (WH., WA., M.). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, leicht in Äther, schwerer in Wasser (L.). — Zerfällt beim Erhitzen teilweise in Benzonitril, CO_2 und Alkohol (v. P., V.). Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in NH_3, CO_2, Alkohol und Benzoesäure (L.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Alkohol und Äthylbromid entstehen KBr, Benzoesäureäthylester, CO_2, Diäthyläther und wahrscheinlich Äthylamin (L.). — $KC_{10}H_{10}O_3N$. *B.* Beim Vermischen einer alkoh. Lösung des Benzoyl-urethans mit alkoh. Kali (L.). Körniger Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser.

N-Benzoyl-carbamidsäure-[β-oxy-äthyl]-ester $C_{10}H_{11}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Eintropfen von Glykol in eine äther. Benzoylisocyanatlösung (BILLETER, *B.* **36**, 3220). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

N-Benzoyl-harnstoff $C_8H_8O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Harnstoff und Benzoylchlorid bei 150—155° (ZININ, *A.* **92**, 404). Aus Harnstoff und Benzoesäureanhydrid bei 140—150° (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* **1868**, 305). Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in eine äther. Lösung von Benzoyl-isocyanat (BILLETER, *B.* **36**, 3220). Aus Benzoylformamidoxim $C_6H_5\cdot CO\cdot C(NH_2):N\cdot OH$ in absol. Äther durch PCl_5 (DIELS, PILLOW, *B.* **41**, 1901). — Nadeln oder vierseitige Blätter (aus Alkohol). F: 215° (RUPE, *B.* **28**, 256), 214—215° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 203). Löslich in heißem Wasser, löslich in 100 Tln. kaltem und in 24 Tln. kochendem Alkohol, unlöslich in Äther (Z.). Leicht löslich in Kalilauge (Z.). — Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen in Benzamid und Cyanursäure (Z.). Gibt mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung Benzoylhydrazin (SCHESTAKOW, D. R. P. 164755; *C.* **1905 II**, 1703). Beim Einleiten von Chlor in die warme Lösung von N-Benzoyl-harnstoff in Eisessig entsteht N'-Chlor-N-benzoyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 130).

N-Methyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Vermischen einer heißen alkoh. Lösung von N-Methyl-N'-benzoyl-thioharnstoff (S. 219) mit einer alkoh. Lösung von $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **75**, 383). — Nadeln. F: 170—171° (korr.). Ziemlich löslich in kochendem Wasser, nicht sehr leicht in heißem Alkohol und schwer in kaltem Alkohol.

N-Äthyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-N'-benzoyl-thioharnstoff (S. 219) und gelbem Quecksilberoxyd (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 318; DIXON, *Soc.* **75**, 384). — Nadeln. F: 114—115° (korr.) (D.; WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 218).

N-Isobutyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von O-Methyl-N-isobutyl-N'-benzoyl-isoharnstoff (S. 217) mit Salzsäure (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 218). — Prismen (aus Alkohol). F: 115°.

N.N-Diisobutyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Man leitet in eine äther. Lösung von O-Methyl-N.N-diisobutyl-N'-benzoyl-isoharnstoff (S. 222) HCl und läßt den Äther bei Zimmertemperatur verdampfen (MC KEE, *Am.* **42**, 16). — Platten (aus 50%igem Alkohol). F: 123—123,5°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol. Leicht löslich in kaustischen Alkalien.

N-Formyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_9H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen von 5 g gepulvertem 4-Phenyl-glyoxalon (Syst. No. 3568), suspendiert in ca. 50 ccm Eisessig, in 30 ccm Salpetersäure (D: 1,405) unter Kühlung (RUPE, *B.* **28**, 255). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, leicht in den meisten organischen Solvenzien. — Zerfällt mit verd. Natronlauge oder mit Mineralsäuren in N-Benzoyl-harnstoff (S. 215) und Ameisensäure.

N-Acetyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetyl-isocyanat und Benzamid (BILLETER, *B.* **36**, 3217). — Viereckige Tafeln (aus Alkohol). F: 187°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol.

N.N'-Dibenzoyl-harnstoff $C_{15}H_{12}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CO$. *B.* Entsteht neben HCl, CO_2, Benzoesäure, Benzonitril und Salmiak beim Erhitzen von Benzamid mit überschüssigem $COCl_2$ auf 160—170° (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **5**, 58). Aus S-Methyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff beim Kochen mit Salzsäure (JOHNSON, JAMIESON, *Am.* **35**, 304). Durch Einw. von Wasser auf Benzoyl-isocyanat, neben Benzamid (BILLETER, *B.* **36**, 3219). Durch Zusammenschmelzen von Benzoyl-isocyanat und Benzamid (BILLETER). Aus Guanidincarbonat und Benzoesäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B.* **7**, 1739). Aus Guanidincarbonat, Natronlauge und Benzoylchlorid (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 271). Man läßt 1 Tl. Benzoylchlorid mit 1 Tl. Knallquecksilber bei niedriger Temperatur einige Tage lang stehen und übergießt das Produkt mit Wasser (HOLLEMAN, *R.* **10**, 70; *B.* **23**, 3000). Durch Oxydation von 4.5-Diphenyl-glyoxalin mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (BILTZ, *B.* **40**, 2635). Aus 4.5-Diphenyl-glyoxalon mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* **284**, 22), oder mit Kaliumpermanganat in wasserhaltiger Acetonlösung bei —5° (BILTZ, *A.* **368**, 175). Durch Oxydation von 4.5-Diphenyl-thioglyoxalon mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (A., SCHW., *A.* **284**, 20). Aus der Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH \\ C_6H_5\cdot C\text{=========}N \end{array}\!\!\Big\rangle CO$$

in siedendem Eisessig mit Chromsäure (BILTZ, *A.* **368**, 192). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Tetrazol (Syst. No. 4013) in Pyridin neben einer dunkelgelben, nicht krystallinischen Verbindung (HELLER, *B.* **40**, 117). — Nadeln (aus siedendem Eisessig, aus Alkohol oder aus Aceton nach Zusatz von wenig Pyridin). F: 210° (C.; WA., WL.; HE.), 208—209° (BILLETER), 203° (BILTZ). Leicht löslich in Eisessig, Aceton, weniger in Chloroform, Benzol, noch weniger in Äther, fast unlöslich in Ligroin (BILTZ, *B.* **40**, 2636). — Zerfällt bei 205—210° in CO_2, Benzonitril und Benzamid (A., SCHW., *A.* **284**, 24). Beim Erhitzen mit Anilin auf 180° entstehen Benzamid, N.N'-Diphenyl-harnstoff und wenig Benzanilid (Ho., *R.* **10**, 73). Zerfällt beim Kochen mit konz. Säuren in NH_3 und Benzoesäure und bei anhaltendem Kochen mit schwacher Kalilauge in CO_2 und Benzamid (SCHM.).

Benzoyl-allophansäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Urethan und Benzoylchlorid bei 150—160° (KRETZSCHMAR, *B.* **8**, 104). Neben N-Benzoyl-urethan (S. 215) bei 10—12-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Urethan mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. Pyridin auf 100° (v. PECHMANN, VANINO, *B.* **28**, 2384). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°; schwer löslich in Alkohol (v. P., V.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 200—205° in Benzonitril und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 223° (v. P., V.).

Benzoyl-allophansäure-amid, Benzoyl-biuret $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Cyanursäure bei 3-stdg. Erhitzen von 2 g Biuret (Bd. III, S. 70) mit 2,3 ccm Benzoylchlorid auf 130—135° (OSTROGOWITSCH, *A.* **291**, 379). Wurde

erhalten, als das aus Harnstoff und Benzoylchlorid in Pyridin entstehende Produkt aus Eisessig umkrystallisiert wurde (WALTHER, WŁODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 269). — Krystallpulver (aus kochendem Wasser). F: 228—230° (Zers.) (O.), 215—216° (WA., WŁ.). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, selbst beim Kochen (O.).

N'-Chlor-N-benzoyl-harnstoff $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die warme Lösung von N-Benzoyl-harnstoff in Eisessig (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 130). — Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 157° unter Bildung von Chlorstickstoff. Löslich in warmem Chloroform.

O-Methyl-N-benzoyl-isoharnstoff $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem O-Methyl-isoharnstoff und Benzoylchlorid in stark alkal. Lösung (MAC KEE, *Am.* **26**, 250). Aus der Kaliumverbindung des N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylesters (S. 218) durch folgeweise Behandlung mit C_2H_5I und NH_3 (DIXON, *Soc.* **75**, 381). Aus Monothiokohlensäure-O-methylester-S-isopropylester-benzoylimid (S. 223) mit alkoh. Ammoniak (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 217). — Prismen (aus Methylalkohol + Wasser). F: 77—78° (D.), 76,5° (MC K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (D.). — Reagiert sowohl als Base wie als Säure und bildet Salze mit Metallen (MC K.). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° CO_2, Methylbenzoat, NH_3, Benzoesäure und etwas Benzamid (W., J.). Mit Salzsäure entsteht N-Benzoyl-harnstoff (W., J.). — $NaC_9H_9O_2N_2$. *B.* Aus O-Methyl-N-benzoyl-isoharnstoff und methylalkoholischem Natriummethylat (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 430). Öl, das beim Stehen fest wird. — $C_9H_{10}O_2N_2 + HCl$. *B.* Aus O-Methyl-N-benzoyl-isoharnstoff in Äther mit HCl (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 429). Niederschlag. Gibt bei 50° CH_3Cl ab.

O-Methyl-N-isobutyl-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Monothiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-benzoylimid (S. 223) und Isobutylamin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 218). — Öl. — Gibt mit Salzsäure N-Isobutyl-N'-benzoyl-harnstoff (S. 216).

O-Äthyl-N-benzoyl-isoharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid] (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **10**, 251; DIXON, *Soc.* **75**, 380) oder den O-Äthylester der N-Benzoylmonothiocarbamidsäure (S. 218) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 205). — Rhomboederartige Krystalle (aus Alkohol von 40—45 %). F: 74—75° (D.; W., J.). Sehr leicht löslich in Alkohol (L.). — Löst sich unzersetzt in kalter Kalilauge, zerfällt aber beim Kochen damit in CO_2, NH_3, Alkohol und Benzoesäure (L.). — $C_{10}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: ca. 140° (W., J.).

Benzoylcyanamid $C_8H_6ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* Man übergießt 24 g Natriumcyanamid mit absol. Äther, fügt allmählich 26 g Benzoylchlorid, gelöst in absol. Äther, hinzu und erwärmt nach beendeter Reaktion noch 1 Stde. auf dem Wasserbade; das ausgeschiedene Natriumsalz des Benzoylcyanamids löst man in Wasser und scheidet durch Zusatz von Salzsäure das freie Benzoylcyanamid ab (BUDDÉUS, *J. pr.* [2] **42**, 84). — Prismen (aus Aceton). F: 143° (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 255). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin (Trennung von Benzoesäure) (B.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: H., D.; in Pyridinlösung: H., CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 232. Reagiert stark sauer (B.). Salzbildung mit NH_3: HANTZSCH, *B.* **35**, 256; **40**, 3805. — Benzoylcyanamid zerfällt beim Erhitzen in Benzonitril, Dicyandiamid und CO_2; das Natriumsalz zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Benzonitril und Natriumcyanat; das Bariumsalz spaltet sich hierbei in Bariumcyanamid, CO_2 und Benzonitril (B.). Benzoylcyanamid wird von Wasser bei 120° in Dicyandiamid, NH_3 und Benzoesäure zerlegt (B.). Gibt mit absol. Alkohol bei 100° glatt Cyanamid und Äthylbenzoat (B.). — $NH_4C_8H_5ON_2$. Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $NaC_8H_5ON_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $KC_8H_5ON_2$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol (B.). — $Cu(C_8H_5ON_2)_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol (B.). — $AgC_8H_5ON_2$. Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol (B.). — $Ba(C_8H_5ON_2)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol (B.). — $Hg(C_8H_5ON_2)_2$. Amorph; alkalibeständig (AULD, *Soc.* **91**, 1048). — $Pb(C_8H_5ON_2)_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.).

Ein Polymeres des Benzoylcyanamids (?) $(C_8H_6ON_2)_x$ s. bei Benzoylchlorid, S. 195.

Monobenzoylguanidin $C_8H_9ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch 6-stdg. Erhitzen von 2 g salzsaurem Guanidin mit 3 g Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr auf 150° (KORNDÖRFER, *Ar.* **241**, 476). — $C_8H_9ON_3 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 210—212°. — $2C_8H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

N.N'-Dibenzoyl-N''-cyan-guanidin, Dibenzoyldicyandiamid $C_{16}H_{12}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C:N \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(NH \cdot CN):N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 3 g Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) mit 15 g Benzoesäureanhydrid bei 130° bis 140° (POHL, *J. pr.* [2] 77, 535). — Nädelchen. F: 225°. Leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, sehr wenig in siedendem Wasser, Alkohol, Ligroin, Benzol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in verd. Natronlauge.

N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester $C_9H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* 75, 375. — *B.* Beim Übergießen von Benzoylthiocarbimid mit wasserfreiem Methylalkohol (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 330). Durch Kochen von Benzoylchlorid und Kaliumrhodanid in Toluol und darauffolgendem Zusatz von Methylalkohol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 24, 201). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97° (M.; WH., J.). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Äthylalkohol, Methylalkohol und Äther (M.). — Gibt mit den Salzen schwerer Metalle Fällungen (M.). Lagert sich mit Methyljodid bei 90° in den N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-methylester (s. u.) um (WH., J.). Zerfällt beim Erhitzen mit 10 Vol. Wasser auf 100° in Methylalkohol, Benzamid, H_2S und CO_2 (M.). Zerfällt durch Ätzkali oder mit Wasser bei 150° in CO_2, H_2S, NH_3, Methylalkohol und Benzoesäure (M.). Wird durch verd. Salzsäure bei 80° unter Bildung von Benzamid zersetzt (M.). Wird durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd entschwefelt (WH., J.). Mit Methyljodid in Gegenwart von KOH und Methylalkohol entsteht Monothiokohlensäure-O.S-dimethylester-benzoylimid (S. 223) (WH., J.). Beim Erhitzen mit Chloressigsäure entsteht [Benzoylcarbaminyl]-thioglykolsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (WH., J.). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Benzoesäureanhydrid in siedendem Benzol entsteht N.N-Dibenzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester (S. 221) (WH., J.). N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester gibt beim Erwärmen mit α-Naphthylamin N-α-Naphthyl-N'-benzoyl-harnstoff (Syst. No. 1718), mit β-Naphthylamin Benzoesäure-β-naphthylamid (Syst. No. 1727), mit Phenylhydrazin das Methoxy-diphenyl-1.2.4-triazol $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C{=}N{-}C \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot N \cdots N \end{array}$ (Syst. No. 3833) (WH., J.). — $NaC_9H_8O_2NS$. Krystalle (M.; WH., J.).

N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-methylester $C_9H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen des O-Methylesters (s. o.) mit Methyljodid auf 90° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 24, 201). Aus Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylimid (S. 224) durch konz. Salzsäure (WH., J., *Am.* 26, 193). Aus Monothiokohlensäure-O.S.-dimethylester-benzoylimid (S. 223) in Benzol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (WH., J., *Am.* 24, 214). — F: 153—154° (WH., J., *Am.* 26, 194). — Mit Phenylhydrazin in der Wärme entsteht die Verbindung $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C:N \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot N \quad NH \end{array}$ (Syst. No. 3876) (WH., BEARDSLEY, *Am.* 27, 262).

N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* 75, 375. — *B.* Beim Behandeln von Benzoylthiocarbimid mit absol. Alkohol (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 350). Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Kaliumrhodanid in absol. Alkohol (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 236) in geringer Ausbeute (M.). Durch Kochen von Benzoylchlorid und Kaliumrhodanid in Toluol und darauffolgenden Zusatz von Äthylalkohol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 24, 202). — Gelbe prismatische Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 73—74° (M.; L.; WH., J.). Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in starkem Alkohol und Äther (L.). — Gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen (L.). Beim Erhitzen werden Benzonitril, CO_2 und Mercaptan gebildet (L.). Lagert sich beim Erhitzen bis 110° mit Äthyljodid nicht in den S-Äthylester um; bei 125° bis 130° entsteht Benzamid (WH., J.). Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Kalilauge in Benzoesäure, Rhodankalium, Alkohol, CO_2, NH_3, H_2S (L.). Wird durch Kochen mit Quecksilberoxyd entschwefelt (WH., J.). Das Kaliumsalz liefert mit Äthylbromid (L.; D.) oder mit Äthyljodid (WH., J.) Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid (S. 223). Aus N-Benzoylmonothio-carbamidsäure-O-äthylester entsteht mit alkoh. Ammoniak O-Äthyl-N-benzoyl-isoharnstoff (S. 217), mit Diisobutylamin N.N-Diisobutyl-N'-benzoyl-thioharnstoff (S. 219), mit Anilin N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (Syst. No. 1628); bei diesen Reaktionen scheinen zunächst Additionsprodukte $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(SH)(O \cdot C_2H_5) \cdot NRR'$ gebildet zu werden (WH., J.). — $KC_{10}H_{10}O_2NS$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Äußerst löslich in Wasser, leicht in Alkohol (L.).

N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-äthylester $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Monothiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-benzoylimid (S. 223) durch Behandlung mit HCl in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 24, 214). — Prismen. F: 105—107°. Löslich in Alkali.

N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-isopropylester $C_{11}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Äthylester (WH., J., *Am.* **24**, 215). — Prismen (aus Alkohol). F: 136—137°.

N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-isobutylester $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Äthylester (WH., J., *Am.* **24**, 216). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 115—117°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol.

N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-isoamylester $C_{13}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 375. — *B.* Bei längerem Stehen von Benzoyl-thiocarbimid mit Isoamylalkohol in der Kälte (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 336). — Sirupöse Flüssigkeit. — Kaliumsalz. Kleine Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.

N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-phenylester $C_{14}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 375. — *B.* Bei mehrmonatigem Stehen von Benzoyl-thiocarbimid mit Phenol (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 337). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[Benzoylcarbaminyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_9O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus molekularen Mengen N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester (S. 219) und Chloressigsäure bei 8-stdg. Erhitzen auf 100° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 202). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169—170°. — Gibt mit Ammoniak in alkoh. Lösung N-Benzoyl-harnstoff.

N-Benzoyl-thioharnstoff $C_8H_8ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Thioharnstoff und Benzoylchlorid bei 120° (PIKE, *B.* **6**, 755). Beim Übergießen von Benzoyl-thiocarbimid mit schwachem Ammoniak (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 313). Aus S-Benzoyl-isothioharnstoff-hydrochlorid $C_8H_8ON_2S + HCl$ beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 139). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 169—170° (P.; D., H.), 171° (M.). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (M.). — Zerfällt mit Wasser bei 140—150° in Benzoesäure, NH_3, CO_2, H_2S (M.). Wird durch PbO oder HgO entschwefelt (M.). Beim Behandeln mit Bleioxyd und Ammoniak entsteht Guanidin (P., *B.* **6**, 755, 1107). Gibt mit Benzylchlorid in verd. Kalilauge S-Benzyl-N-benzoyl-isothioharnstoff (s. u.) (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 76). — Schmeckt sehr bitter (P.). — Platinverbindung $2C_8H_8ON_2S + HCl + PtCl_2$ (oder $C_{16}H_{15}O_2N_4Cl_3S_2Pt$?). *B.* Durch Zufügen einer konz. wäßr. H_2PtCl_6-Lösung zu einer Lösung von N-Benzoyl-thioharnstoff in heißem 96%igen Alkohol (E. FISCHER, TÜLLNER, *B.* **35**, 2569). Gelbe Nadelsterne.

N-Methyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-thiocarbimid und Methylamin (DIXON, *Soc.* **75**, 383). — Prismen (aus Alkohol). F: 151—152° (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, mäßig in kochendem Alkohol.

N-Äthyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-thiocarbimid und Äthylamin (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 316). — Prismen. F: ca. 134° (M.), 130—131° (korr.) (DIXON, *Soc.* **75**, 383). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol (M.); löslich in warmer verd. Kalilauge (D.). — Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Äthylamin und Benzamid (M.). Wird durch Bleitartrat beim Kochen in alkal. Lösung entschwefelt (D.).

N.N-Diäthyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von Benzoyl-thiocarbimid in Benzol mit einer alkoh. Lösung von Diäthylamin (DIXON, *Soc.* **69**, 1603). — Prismen (aus Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in Aceton, fast in jedem Verhältnis löslich in kochendem Alkohol.

N.N-Diisobutyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{16}H_{24}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester (S. 218) und Diisobutylamin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 206). — Prismen (aus Alkohol). F: 130—132°.

S-Methyl-N-benzoyl-isothioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):NH$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylimid (S. 224) durch alkoh. Ammoniak (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 293). Aus S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid (Bd. III, S. 192) mit Benzoylchlorid und Alkali im Überschuß (WH., M., *Am.* **29**, 479; vgl. JOHNSON, JAMIESON, *Am.* **35**, 299). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 111—112°.

S-Benzyl-N-benzoyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):NH$. *B.* Aus N-Benzoyl-thioharnstoff und Benzylchlorid in verd. Kalilauge (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 76). — Weiße Platten. F: 161°. Löslich in HCl, unlöslich in Benzol und Äther.

Verbindung $C_8H_8ONPS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot PH_2$. *B.* Aus Benzoyl-thiocarbimid und Phosphorwasserstoff (WHEELER, *Am.* **26**, 360). — Orangegelbe Fällung. F: ca. 155—157°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, löslich in Alkali mit roter Farbe.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_9H_9ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylrhodanid (Bd. III, S. 175) und Thiobenzoesäure beim Erwärmen (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 292). Aus Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid und Dithiocarbamidsäure-methylester (Bd. III, S. 217) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 51). — Gelbe Nadeln. F: 135° (D.; WH., M.).

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-äthylester $C_{10}H_{11}ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylrhodanid und Thiobenzoesäure beim Erwärmen (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 292). — Prismen (aus Alkohol). F: 84° (WH., M.). — Gibt mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung 1-Phenyl-4-benzoyl-thiosemicarbazid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (WH., BEARDSLEY, *Am.* **27**, 264).

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-propylester $C_{11}H_{13}ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 293). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 77°.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-isopropylester $C_{11}H_{13}ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylrhodanid (Bd. III, S. 177) und Thiobenzoesäure in Benzol (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **24**, 753). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 74—75°.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-isobutylester $C_{12}H_{15}ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylrhodanid (Bd. III, S. 177) und Thiobenzoesäure (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 293). — Goldgelbe Nadeln. F: 80—81°.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-isoamylester $C_{13}H_{17}ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Isobutylester (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 195). — Gelbe Prismen. F: 48—49°.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-cetylester $C_{24}H_{39}ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Isobutylester (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 293). — Hellgelbe Platten (aus Alkohol). F: 63—64°.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester $C_{15}H_{13}ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Isobutylester (WH., M., *Am. Soc.* **23**, 294). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (WH., M.). — Mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung

$C_6H_5\cdot C:N\cdot CS$
$C_6H_5\cdot N$ —— NH (Syst. No. 3876) (WH., BEARDSLEY, *Am.* **27**, 263). — Natriumsalz. Platten. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (WH., M.).

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-[4-brom-benzyl]-ester $C_{15}H_{12}ONS_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog dem Isobutylester (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 197). — Gelbes Pulver. F: 126°.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-[4-nitro-benzyl]-ester $C_{15}H_{12}O_3N_2S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylrhodanid und Thiobenzoesäure in Benzol (WH., J., *Am.* **26**, 196). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-m-tolubenzylester $C_{16}H_{15}ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Tolubenzylrhodanid (Bd. VI, S. 494) und Thiobenzoesäure in Benzol (WH., J., *Am.* **26**, 203). — Gelbe Prismen. F: 93—94°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-mesitylester $C_{17}H_{17}ONS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Mesitylrhodanid (Bd. VI, S. 521) und Thiobenzoesäure (WH., J., *Am.* **26**, 205). — Gelbe Platten oder Blättchen (aus Alkohol). F: 114,5°.

Trimethylen-bis-[N-benzoyl-dithiocarbamat] $C_{19}H_{18}O_2N_2S_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH)_2CH_2$. *B.* Durch Einw. von Thiobenzoesäure auf Trimethylendirhodanid (Bd. III, S. 179) (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **24**, 446). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 154—155°. Löslich in wäßr. Alkali. — Wird aus dieser Lösung durch CO_2 mehr oder weniger zersetzt ausgefällt.

Methylen-bis-[N-benzoyl-dithiocarbamat] $C_{17}H_{14}O_2N_2S_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S)_2CH_2$. *B.* Durch Einw. von Thiobenzoesäure auf Methylendirhodanid (Bd. III, S. 179), neben anderen Produkten (WH., M., *Am. Soc.* **24**, 443). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 130—131°.

[N-Benzoyl-thiocarbaminyl]-thioglykolsäure-methylester $C_{11}H_{11}O_3NS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Rhodanessigsäuremethylester (Bd. III, S. 255) und Thiobenzoesäure (WH., M., *Am. Soc.* **23**, 297). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 118°.

[N-Benzoyl-thiocarbaminyl]-thioglykolsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3NS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiobenzoesäure und Rhodanessigsäureäthylester (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 197). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 128°. — Bei Behandlung mit

Natriumäthylat und Chloressigsäureäthylester entsteht S-Benzoyl-thioglykolsäure-äthylester. Durch Benzylchlorid bei Gegenwart von wäßr. Alkali entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1073).

[N-Benzoyl-thiocarbaminyl]-thioglykolsäure-phenylester $C_{16}H_{13}O_3NS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Rhodanessigsäurephenylester und Thiobenzoesäure in Benzol (WH., J., *Am.* **26**, 200). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127—129°.

[N-Benzoyl-thiocarbaminyl]-thioglykoloyl-carbamidsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Rhodanacetyl-carbamidsäure-äthylester (Bd. III, S. 258) und Thiobenzoesäure (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 296). — Goldgelbe Platten (aus Alkohol). F: 159°.

[N-Benzoyl-thiocarbaminyl]-thiomilchsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_3NS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Rhodan-propionsäure-äthylester und Thiobenzoesäure (WH., J., *Am.* **26**, 201). — Nadelförmige gelbe Prismen. F: 144—145°.

[N-Benzoyl-thiocarbaminyl]-α-mercapto-isobuttersäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3NS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Thiobenzoesäure auf α-Rhodan-isobuttersäure-äthylester (Bd. III, S. 320) (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 685). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 113—114°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

[N-Benzoyl-thiocarbaminyl]-mercaptomalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{17}O_5NS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Rhodanmalonsäurediäthylester (Bd. III, S. 416) und Thiobenzoesäure in Benzol (WHEELER, *Am.* **26**, 351). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 119°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-dibenzoyl-harnstoff $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 2-Oxo-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-glyoxalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 3572) mit Chromsäure und Eisessig auf dem Wasserbade (BILTZ, RIMPEL, *B.* **41**, 1388). Bei der Oxydation von 4.5-Dioxy-2-oxo-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-glyoxalin-tetrahydrid (Syst. No. 3636) mit Chromsäure in Eisessig (B., R.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und siedendem Alkohol, löslich in Essigsäureäthylester und Methylalkohol, sehr wenig löslich in Äther und Ligroin. — Wird beim Mischen mit wenig alkoh. Kali leicht zu Benzoesäure und N.N'-Dimethyl-harnstoff verseift.

N-Äthyl-N-benzoyl-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Äthyl-harnstoff und Benzoylchlorid bei 130° (LEUCKART, *J. pr.* [2] **21**, 33). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

N.N'-Diäthyl-N.N'-dibenzoyl-harnstoff $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxo-1.3-diäthyl-4.5-diphenyl-glyoxalin-dihydrid-(1.2) in Eisessig mit CrO_3 auf dem Wasserbade (BILTZ, *A.* **368**, 237). — Sechseckige Blättchen (aus Alkohol). F: 151—152°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Ligroin, schwer in Äther, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol, Essigester, sehr leicht in Aceton, Chloroform.

Dibenzoyl-urethan (?) $C_{17}H_{15}O_4N = (C_6H_5\cdot CO)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung $C_{17}H_{13}O_3N$ (F: 190°) durch Erwärmen von 10 g Carbamidsäureäthylester mit 2,6 g Natrium (und Äther) und Versetzen des Produktes mit 15,7 g Benzoylchlorid. Man entfernt das Kochsalz durch Wasser. Beim Behandeln des Rückstandes mit Äther bleibt die größte Menge des Körpers $C_{17}H_{13}O_3N$ ungelöst (HANTZSCH, *B.* **26**, 928). — Tafeln (aus Alkohol). F: 103°.

N.N-Dibenzoyl-harnstoff $C_{15}H_{12}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO)_2N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Natriumcyanamid in Äther und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkohol (BUDDÉUS, *J. pr.* [2] **42**, 94). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Silber- oder Bleicyanamid und Behandlung des Produktes mit wäßr. Alkohol (B., *J. pr.* [2] **42**, 97). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Silberbenzoylcyanamid bei Gegenwart von Äther im geschlossenen Rohr bei 100° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit wäßr. Alkohol (B., *J. pr.* [2] **42**, 97). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 197°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — Zerfällt mit verd. Säuren oder Alkalien in Benzoesäure, CO_2 und NH_3.

N.N-Dibenzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester $C_{16}H_{13}O_3NS = (C_6H_5\cdot CO)_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylesters (S. 218) und Benzoesäureanhydrid beim Kochen in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 203). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 81—82°.

S-Methyl-N.N-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{14}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot CO)_2N \cdot C(S \cdot CH_3)$: NH. *B.* Aus salzsaurem S-Methyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192), Benzoylchlorid und Kalilauge (JOHNSON, JAMIESON, *Am.* **35**, 301). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 130—135° unter geringer Mercaptanbildung, wird wieder fest, schmilzt dann bei 145—146° teilweise zu einer halbfesten Masse, die sich bei 175—185° unter Aufbrausen zersetzt. — Ist bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig beständig. Geht beim Kochen der alkoh. Lösung sowie beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in S-Methyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot C_6H_5$ über. Ist in Alkali unlöslich. Wird beim Stehen mit 20%iger Natronlauge in Benzoesäure und S-Methyl-N-benzoyl-isothioharnstoff (S. 219) gespalten.

S-Äthyl-N.N-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{16}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot CO)_2N \cdot C(S \cdot C_2H_5)$: NH. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf S-Äthyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192) in Gegenwart von Kalilauge (Jo., JA., *Am.* **35**, 304). — Schmilzt teilweise bei 104—105°, wird dann wieder fest und schmilzt bei 110° von neuem. — Ist in Natronlauge unlöslich, wird aber beim Erwärmen mit Alkali in Benzoesäure und öligen — nicht näher untersuchten — S-Äthyl-N-benzoyl-isothioharnstoff zerlegt. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen S-Äthyl-N-benzoyl-isothioharnstoff, Benzoesäure und S-Äthyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff. Letzterer bildet sich auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und beim Erwärmen mit Alkohol.

Benzoyl-isocyanat, Benzoyl-carbonimid $C_8H_5O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:CO$. *B.* Durch Eintragen von Silbercyanat in Benzoylchlorid (BILLETER, *B.* **36**, 3218). — Prismen (aus Äther). Schmilzt bei 25,5—26° zu einer etwas stechend riechenden Flüssigkeit. Kp_{724}: 202,5° bis 204°; Kp_{10}: 88°. Mit Äther und Benzol mischbar. — Polymerisiert sich beim Aufbewahren zu einer krümeligen, durch Wasser zersetzbaren Masse, überzieht sich an der Luft mit einer Kruste von Benzamid. Liefert mit Wasser Benzamid und N.N'-Dibenzoyl-harnstoff, mit Alkohol N-Benzoyl-urethan, mit Glykol N-Benzoyl-carbamidsäure-[β-oxy-äthyl]-ester (S. 215), mit Ammoniak N-Benzoyl-harnstoff, mit Benzolsulfonsäureamid N'-Benzolsulfonyl-N-benzoyl-harnstoff, mit Anilin entsteht N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff, mit Phenylhydrazin eine bei 196° schmelzende Verbindung.

N-Dichlormethylen-benzamid $C_8H_5ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:CCl_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung von Benzoyl-thiocarbimid in Chloroform (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 371). — Öl. Kp_{31}: 146—148°. Riecht intensiv und greift die Augen an. Reagiert energisch mit Wasser, Alkoholen, Aminen.

O-Methyl-N.N-diisobutyl-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{17}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einw. der äquivalenten Menge Benzoylchlorid auf eine mit überschüssiger 10%iger Kalilauge versetzte äther. Lösung des O-Methyl-N.N-diisobutyl-isoharnstoffs (Bd. IV, S. 170) bei 5° (Mc KEE, *Am.* **42**, 14). — Viscoses Öl. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser und konz. Natronlauge. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 100° Methylchlorid und N.N-Diisobutyl-N'-benzoyl-harnstoff. — Hydrochlorid. Krystalle. Zersetzt sich nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur unter Bildung von Methylchlorid und N.N-Diisobutyl-N'-benzoyl-harnstoff.

Benzoyl-isothiocyanat, Benzoyl-thiocarbimid $C_8H_5ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:CS$. *B.* Durch längeres Stehen von Benzoylchlorid mit Bleirhodanid in der Kälte; man zieht das Reaktionsprodukt mit Äther aus und destilliert den Rückstand im Vakuum (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 300; vgl. WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 285, 298; WH., *Am.* **26**, 346). Durch Kochen von Benzoylchlorid mit überschüssigem Bleirhodanid in Benzol (DIXON, *Soc.* **75**, 379; DI., TAYLOR, *Soc.* **93**, 692). — Stechend riechendes Öl. Kp_{10}: 119° (DI., T.). D^{16}: 1,197 (MI.); $D_4^{16,3}$: 1,2142 (DI., T.). $n_D^{16,3}$: 1,6382 (DI., T.). In jedem Verhältnis mischbar mit CS_2, $CHCl_3$, Äther (MI.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzamid und COS (MI.), in geringem Betrage in Benzoesäure und HSCN (DI., T.). Gibt mit trocknem Chlor N-Dichlormethylen-benzamid (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 371). Mit Ammoniak bildet sich N-Benzoyl-thioharnstoff (MI.; DI., T.). Mit Phosphorwasserstoff entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot PH_2$ (S. 219) (WH., *Am.* **26**, 359). Gibt mit Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ N-Benzoyl-thio-p-toluylsäureamid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (WH.). Verbindet sich mit Alkoholen und Phenol zu N-Benzoyl-monothiocarbamidsäureestern $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot R$ (MI.). Liefert mit Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ p-Äthoxy-thiobenzamid (WH.). Mit Thiobenzoesäure entsteht CS_2 und Dibenzamid (WH., M.). Mit Aminen entstehen substituierte N-Benzoyl-thioharnstoffe (MI.; DI., T.). Gibt mit N-Phenyl-S-benzyl-isothioharnstoff eine Verbindung

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \cdot C(C_6H_5):N \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C{=\!=}N{-\!-}CS \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \cdot CS \cdot N \\ | \qquad \| \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C:N \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3891) (J., ELMER, *Am.* **30**, 178). Gibt mit Phenylhydrazin in Äther 1-Phenyl-4-benzoyl-thiosemicarbazid $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, die Verbindungen

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:N\cdot CS \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_5\cdot N\text{---}NH \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot CS \\ \quad \| \qquad\qquad | \\ N\text{---}N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3876) und eine nicht rein erhaltene vierte Verbindung (J., MENGE, *Am.* **32**, 359, 368; vgl. DI., *Soc.* **55**, 304).

Polymeres Benzoylthiocarbimid $(C_8H_5ONS)_x$. *B.* Scheidet sich aus Benzoylthiocarbimid bei längerem Stehen als gelbes Pulver ab (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 303). — F: 160°. — Zerfällt durch Wasser bei 200° in NH_3, CO_2, H_2S und Benzoesäure. Verbindet sich mit aromatischen Monoaminen.

Monothiokohlensäure-O.S-dimethylester-benzoylimid $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(O\cdot CH_3)(S\cdot CH_3)$. *B.* Aus N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester (S. 218) und Methyljodid in Gegenwart von KOH und Methylalkohol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 214) oder von Natriumäthylat und Alkohol (J., MENGE, *Am.* **32**, 364). — Prismen (aus Ligroin). F: 43°; Kp_{20}: 200° (J., M.). — Gibt mit HCl in Benzol N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-methylester (S. 218), bei Behandlung mit H_2S auf dem Wasserbad N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester (W., J.).

Monothiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-benzoylimid $C_{11}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylesters durch Äthyljodid in Alkohol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 214). — Öl. Erstarrt nicht in der Kältemischung. Kp_{20}: 210°. — Gibt mit Chlorwasserstoff in Benzol den N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-äthylester (S. 218).

Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 378. — *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylesters (S. 218) mit absol. Alkohol und Äthylbromid (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **10**, 247; D.) oder Äthyljodid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 213). — Öl. Kp_{19}: 209—212° (W., J.). Leicht löslich in absol. Alkohol und Äther (L.). — Entwickelt schon bei 45° Mercaptan und Benzonitril (L.). Zerfällt durch alkoh. Kali in Benzoesäure, CO_2, NH_3, Alkohol und Mercaptan (L.). — Liefert mit Hydroxylamin in Alkohol 3-Äthoxy-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:N\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \quad O\text{---}N \end{array}$ (Syst. No. 4511) (J., MENGE, *Am.* **32**, 369). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht O-Äthyl-N-benzoyl-isoharnstoff (S. 217), durch Einw. von Anilin O-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isoharnstoff (Syst. No. 1628c) (W., J.). Gibt mit dem bromwasserstoffsaurem S-Äthyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192) in Gegenwart von Natriumalkoholat 6-Äthoxy-4-äthylthio-2-phenyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3857) (J., M.). Mit Phenylhydrazin entsteht bei gewöhnlicher Temperatur N-Benzoyl-carbamidsäure-äthylester-phenylhydrazid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$, bei 140° 5-Äthoxy-2.3-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3833) (W., BEARDSLEY, *Am.* **27**, 268).

Monothiokohlensäure-O-methylester-S-isopropylester-benzoylimid $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylesters (S. 218) mit Isopropyljodid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 215). — Öl. — Gibt in Benzol mit trocknem Chlorwasserstoff N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-isopropylester (S. 219). Mit alkoh. Ammoniak entsteht O-Methyl-N-benzoyl-isoharnstoff (S. 217).

Monothiokohlensäure-O-methylester-S-isobutylester-benzoylimid $C_{13}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylesters und Isobutyljodid (W., J., *Am.* **24**, 216). — Öl. — Gibt mit trocknem Chlorwasserstoff in Benzollösung N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-isobutylester (S. 219).

Monothiokohlensäure-O-methylester-S-isoamylester-benzoylimid $C_{14}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylesters und Isoamyljodid (W., J., *Am.* **24**, 216). — Öl. — Liefert in Benzol mit trocknem Chlorwasserstoff den N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester.

S-Methyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus S-Methyl-N.N-dibenzoyl-isothioharnstoff (S. 222) bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 150° oder bei längerem Kochen seiner alkoh. Lösung (JOHNSON, JAMIESON, *Am.* **35**, 303). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Löst sich in 20%iger Natronlauge. — Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Methylmercaptan und N.N'-Dibenzoylharnstoff.

S.N.N-Triäthyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{14}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-diäthylester-benzoylimid (S. 224) und Diäthylamin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 413). — Prismen (aus Petroläther). F: 70°.

S-Äthyl-N.N-diisopropyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{24}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot N[CH(CH_3)_2]_2$. Gelbes Öl. Kp_{17}: 226—229° (W., J., *Am.* **26**, 413).

S-Äthyl-N.N-diisobutyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{18}H_{28}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Öl. Kp_{21}: 234—236° (W., J., *Am.* **26**, 413).

S-Äthyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus S-Äthyl-N.N-dibenzoyl-isothioharnstoff (S. 222) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Alkohol oder mit 20%iger Salzsäure (Johnson, Jamieson, *Am.* **35**, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Löslich in Alkali. — Bei langandauerndem Kochen mit Salzsäure entstehen N.N'-Dibenzoyl-harnstoff und Äthylmercaptan.

Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylimid $C_{10}H_{11}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-methylester (S. 220) durch Methyljodid und methylalkoholische Natriummethylatlösung (Wheeler, Merriam, *Am. Soc.* **23**, 292). — Prismen (aus Alkohol). F: 46° (Wh., M.). — Liefert mit konz. Salzsäure Methylmercaptan und N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-methylester (S. 218) (W., Johnson, *Am.* **26**, 193). Gibt mit alkoh. Ammoniak S-Methyl-N-benzoyl-isothioharnstoff (S. 219) und mit Anilin S-Methyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (W., M.). Mit Phenylhydrazin entsteht 5-Methylthio-2.3-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3833) (W., Beardsley, *Am.* **27**, 265).

Dithiokohlensäure-methylester-äthylester-benzoylimid $C_{11}H_{13}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_3)(S \cdot C_2H_5)$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-äthylester (S. 220), Methyljodid und Natriumäthylat oder aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-methylester (S. 220), Äthyljodid und Natriumäthylat (Wheeler, Johnson, *Am.* **26**, 194). — Hellgelbes Öl. Kp_{20}: S 224°. — Mit konz. Salzsäure entsteht ein Gemisch von N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-methylester (S. 218) und N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-äthylester (S. 218). Mit Anilin bildet sich ein Gemisch von S-Methyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff und S-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff, neben Methylmercaptan und Äthylmercaptan.

Dithiokohlensäure-diäthylester-benzoylimid $C_{12}H_{15}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylimid (s. o.) (Wheeler, Merriam, *Am. Soc.* **23**, 292). — Öl. Kp_{17}: 220—221°. — Gibt mit Anilin S-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Dithiokohlensäure-dipropylester-benzoylimid $C_{14}H_{19}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylimid (s. o.) (Wheeler, Johnson, *Am.* **26**, 195). — Blaßgelbes Öl. Kp_{20}: 238—239°.

Dithiokohlensäure-äthylester-benzylester-benzoylimid $C_{17}H_{17}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-äthylester und Benzylchlorid in Gegenwart von wäßr. Alkali oder in Gegenwart von Natriumäthylat und Alkohol oder aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester (S. 220) und Äthyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat und Alkohol (W., J., *Am.* **26**, 192, 196). — Öl.

Dithiokohlensäure-dibenzylester-benzoylimid $C_{22}H_{19}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester, Benzylchlorid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (W., J., *Am.* **26**, 196). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Der Geruch erinnert an Rosen oder Nelken.

Dithiokohlensäure-benzylester-[4-nitro-benzylester]-benzoylimid $C_{22}H_{18}O_3N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester, 4-Nitro-benzylchlorid und Natronlauge (W., J., *Am.* **26**, 197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85°.

Dithiokohlensäure-benzylester-m-tolubenzylester-benzoylimid $C_{23}H_{21}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester, m-Tolubenzylbromid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung, oder aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-m-tolubenzylester (S. 220) und Benzylchlorid in wäßr. alkal. Lösung (W., J., *Am.* **26**, 203). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97—98°.

Dithiokohlensäure-di-m-tolubenzylester-benzoylimid $C_{24}H_{23}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-m-tolubenzylester und m-Tolubenzylbromid in Gegenwart von Alkohol und Natriumäthylat (W., J., *Am.* **26**, 205). — Prismen (aus Alkohol). F: 89,5—90°.

Dithiokohlensäure-benzylester-mesitylester-benzoylimid $C_{24}H_{23}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester Mesitylbromid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung oder aus N-Benzoyl-dithio-

carbamidsäure-mesitylester (S. 220) und Benzylchlorid in wäßr. alkal. Lösung (W., J., *Am.* **26**, 206). — Prismen (aus Alkohol). F: 117,5°.

Verbindung $C_{32}H_{28}O_2N_2S_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester, Natriumäthylat und Äthylenbromid in alkoh. Lösung (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 267). — Nadeln. F: 93,5° bis 94°. — Liefert mit Phenylhydrazin 5-Benzylthio-2.3-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3833).

Dithiokohlensäure-carbäthoxymethylester-benzylester-benzoylimid $C_{19}H_{19}O_3NS_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester, Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 198). — Prismen (aus Alkohol). F: 79°.

Dithiokohlensäure - [α - carbäthoxy - äthylester] - benzylester - benzoylimid $C_{20}H_{21}O_3NS_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester und α-Brom-propionsäure-äthylester in alkoh. Lösung (W., J., *Am.* **26**, 201). — Prismen. F: 73—74°.

f) Kuppelungsprodukte aus Benzamid und Glykolsäure.

Benzaminoessigsäure, Benzoylglycin, Hippursäure $C_9H_9O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Vorkommen.

Die Hippursäure findet sich im Harn von Pflanzenfressern. Sie wurde 1829 von LIEBIG (*Ann. d. Physik* 17, 389) im Pferdeharn aufgefunden. Einfluß des Futters auf die Abscheidung der Harnsäure bei Rindern: HENNEBERG, STOHMANN, RAUTENBERG, *A.* **124**, 200; Schafen: HOFMEISTER, *J.* **1873**, 870; *B.* **6**, 1410; Kaninchen: WEISMANN, *J.* **1858**, 572; WEISKE, WILDT, PFEIFFER, *B.* **6**, 1410. Einfluß der resorbierten Pentosen auf die Hippursäureausscheidung beim Pflanzenfresser: PFEIFFER, EBER, GÖTZE, MÜLLER, *L. V. St.* **49**, 97. Hippursäure findet sich auch in dem Harn von Fleischfressern (aber stets in geringerer Menge als bei Pflanzenfressern), z. B. in dem von Hunden (E. SALKOWSKI, *B.* **11**, 500). Hippursäure findet sich normal im Menschenharn (LIEBIG, *A.* **50**, 173; HALLWACHS, *A.* **106**, 164; WEISMANN, *J.* **1858**, 572). Durchschnittliche Absonderung im Harn des Menschen innerhalb 24 Stdn. ca. 1 g (HALLWACHS, *A.* **106**, 164), 0,7 g (beim Mann), 0,6 g (bei der Frau) (PLATT, *Am. Soc.* **19**, 383; *C.* **1897** II, 75). Einfluß der Nahrung auf die Abscheidung der Hippursäure beim Menschen: WEISMANN, *J.* **1858**, 573; THUDICHUM, *Soc.* **17**, 55; *J.* **1863**, 656; vgl. Löw, *J. pr.* [2] **19**, 312. Einfluß nucleinreicher Nahrung auf die Hippursäureausscheidung beim Menschen: LEWIN, *C.* **1901** I, 1297; vgl. dazu SOETBEER, *H.* **35**, 536; HUPFER, *H.* **37**, 318; BLUMENTHAL, BRAUNSTEIN, *B. Ph. P.* **3**, 385; WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **7**, 265. Hippursäure findet sich im Ochsenblut (VERDEIL, DOLLFUSS, *A.* **74**, 214; vgl. dagegen MEISSNER, SHEPARD, Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im tierischen Organismus [Hannover 1866], S. 17; BUNGE, SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **6**, 245; *J.* **1877**, 975). In den Hautschuppen des Menschen bei Ichthyosis (SCHLOSSBERGER, *A.* **93**, 347).

Bildung.

Aus Benzoesäure beim Durchgang durch den menschlichen Organismus (BOUIS, URE, *Berzelius' Jahresber.* **22**, 567; GARROD, *Berzelius' Jahresber.* **23**, 646; WÖHLER, KELLER, *Ann. d. Physik* **56**, 638; KELLER, *A.* **43**, 109). Beim Verfüttern von Benzoesäure an Schafe unter Verwendung eines aus Kartoffeln und Bohnenmehl bestehenden Futters (v. SCHRÖDER, *H.* **3**, 323). Hippursäure tritt im Harn auch nach Eingabe usw. von Verbindungen auf, die im Organismus in Benzoesäure übergehen können, so von Toluol (Eingabe an Mensch, Verfütterung an Hund) (SCHULTZEN, NAUNYN, *J.* **1867**, 814), Äthylbenzol (Verfütterung an Hund) (NENCKI, GIACOSA, *H.* **4**, 327; KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 154), Propylbenzol (Verfütterung an Hund) (NENCKI, GIACOSA, *H.* **4**, 329), Hydrozimtsäure (Verfütterung an Hund) (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *B.* **12**, 654; KNOOP), δ-Phenyl-valeriansäure (Verfütterung an Hund) (KNOOP), Zimtsäure (Eingabe an Mensch, Verfütterung an Hund, subkutane Injektion beim Hund) (ERDMANN, MARCHAND, *J. pr.* [1] **26**, 494; KNOOP; DAKIN, *C.* **1907** II, 1428), β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Verfütterung an Hund) (KNOOP), Chinasäure (Eingabe an Mensch; Verfütterung an Pflanzenfresser) (LAUTERMANN, *A.* **125**, 12; HUPFER, *H.* **37**, 302; STADELMANN, *J.* **1879**, 982), Benzoylessigsäure (Verfütterung an Hund) (KNOOP). Beim Verfüttern von Mandelsäure an Hunde wird keine Hippursäure gebildet (SCHOTTEN, *H.* **8**, 68; KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 154). — Die Hippursäure, die unter normalen Verhältnissen im Harn ausgeschieden wird, entsteht im Organismus aus intermediär gebildeter Benzoesäure und Aminoessigsäure. Nach E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI (*B.* **12**, 654) entsteht die für die Bildung von Hippursäure erforderliche Benzoesäure bei Pflanzenfressern und Fleischfressern z. T. im Darm bei der Verdauung der Nahrung, z. T. in den Geweben und Organen durch Spaltung von Eiweiß. Nach BAUMANN (*H.* **10**, 131) ist die Ausscheidung der Hippursäure bei Fleischfressern ausschließlich von den Fäulnisprozessen im Darm abhängig. Über die Herkunft der Amino-

essigsäure im Organismus vgl. WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **7**, 255, sowie dieses Handbuch Bd. IV, S. 334. Über Gesetzmäßigkeiten bei der Entstehung der Hippursäure im Organismus: WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **7**, 204. — Leitet man defibriniertes sauerstoffhaltiges Blut, das Benzoesäure bezw. Benzoesäure und Aminoessigsäure enthält, durch die ausgeschnittene Niere eines Hundes, so wird Hippursäure gebildet (BUNGE, SCHMIEDEBERG, *J.* **1877**, **975**). Verwendet man bei diesem Durchblutungsversuch kohlenoxyd- oder chininhaltiges Blut, so tritt die Bildung von Hippursäure nicht ein (HOFFMANN, *C.* **1877**, 413; *J.* **1877**, **976**). Nach KOCHS (*J. Th.* **1879**, 314) entsteht Hippursäure auch, wenn man zu defibriniertem, sauerstoffhaltigem Blut, das Benzoesäure und Aminoessigsäure enthält, die zerkleinerte Niere eines Hundes hinzufügt. Wie beim Hund, ist auch beim Rind die Niere der Sitz der Hippursäurebildung (KOCHS). Beim Kaninchen findet die Bildung der Hippursäure aus Benzoesäure und Aminoessigsäure auch in anderen Geweben und Organen als in der Niere statt (SALOMON, *H.* **3**, 369, 370; vgl. JAARSVELD, STOKVIS, *J. Th.* **1879**, 356; *J.* **1879**, 980).

Hippursäure wird synthetisch erhalten durch Erhitzen von Benzoesäure mit Aminoessigsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (DESSAIGNES, *J.* **1857**, 367). Beim Eintragen von Aminoessigsäure in erhitztes Benzoesäureanhydrid (CURTIUS, *B.* **17**, 1663). Aus Aminoessigsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAUM, *H.* **9**, 465; *B.* **19**, 502). Beim Erhitzen von aminoessigsaurem Zink mit Benzoylchlorid auf 120° (DESSAIGNES, *A.* **87**, 326). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzoylchlorid auf aminoessigsaures Silber in siedendem Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 168). Durch Erhitzen von Benzamid mit Chloressigsäure auf 150—160° in geringer Menge (JAZUKOWITSCH, *Z.* **1867**, 466).

Isolierung und Darstellung.

Isolierung aus Harn. Man dampft Harn, der mit Soda schwach alkalisch gemacht ist, bis fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit einer großen Menge absol. Alkohol auf, filtriert, engt das alkoh. Filtrat unter Zugabe von kleinen Mengen Wasser ein, säuert mit Salzsäure an und schüttelt die salzsaure Lösung mehrmals mit Essigester aus. Die Essigesterauszüge, die außer Hippursäure Benzoesäure und etwas Fett enthalten, werden mit Wasser gewaschen; man verdunstet den Essigester bei mäßiger Temperatur und behandelt den Rückstand mit Petroläther, welcher die Benzoesäure und das Fett aufnimmt, die Hippursäure ungelöst läßt. Die ungelöst bleibende Hippursäure löst man in warmem Wasser, behandelt die Lösung mit wenig Tierkohle und filtriert. Das Filtrat wird in einer Schale bei mäßiger Temperatur (höchstens 50—60°) eingeengt, bis beim Erkalten die Hippursäure auszukrystallisieren beginnt (BUNGE, SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **6**, 234). Man dampft 200 bis 300 ccm Harn in einer Glasschale auf $^1/_3$ ein, setzt etwa 4 g NaH_2PO_4 zu, dampft dann zum Sirup ein, vermischt diesen mit gebranntem Gips und erhitzt so lange, bis sich die Masse pulvern läßt. Das Pulver wird zusammen mit der zerschlagenen Glasschale in einem Soxhletschen Apparat zunächst 4—6 Stdn. mit Petroläther und dann nach Wechseln des Kolbens 6—10 Stdn. mit trocknem alkoholfreiem Äther ausgezogen. Man destilliert von der äther. Lösung das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in heißem Wasser, entfärbt die Lösung mit Tierkohle, filtriert, wäscht mit Wasser und engt das Filtrat auf 1—2 ccm ein; aus der konz. Lösung krystallisiert die Hippursäure (VÖLCKER, *C.* **1887**, 124).

Darstellung aus Harn. Man versetzt Pferde- oder Kuhharn mit Kalkmilch, kocht auf, koliert, dampft das Filtrat stark ein und übersättigt mit Salzsäure (GREGORY, *A.* **63**, 125).

Reinigung. Die rohe Hippursäure, die schmutzig rotbraun gefärbt ist, behandelt man in konz. wäßr. Lösung in der Siedehitze mit Chlorgas bis die Flüssigkeit nach Chlor riecht, filtriert heiß und kühlt das Filtrat rasch ab. Die ausgeschiedene und abfiltrierte Säure unterwirft man nochmals dem gleichen Verfahren (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 149; vgl. DAUBER, *A.* **74**, 202). Man behandelt die warme wäßr. Lösung roher Hippursäure mit Chlorkalk, bis Entfärbung eintritt, filtriert und läßt erkalten (CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 244). Man rührt 1 Gew.-Tl. rohe Hippursäure mit dem gleichen Gewicht Wasser an, gibt $^1/_3$ Gew.-Tl. Salpetersäure (D: 1,3) hinzu und läßt 24 Stdn. in der Kälte stehen und filtriert (HUTSTEIN, *J.* **1851**, 453; CON.). Man löst rohe Hippursäure in einer hinreichenden Menge verd. Natronlauge, gibt zu der siedend heißen Lösung tropfenweise eine Lösung von Kaliummanganat oder Kaliumpermanganat, bis die Lösung farblos erscheint und fällt nach dem Abfiltrieren mit Salzsäure (GÖSSMANN, *A.* **99**, 374; CON.). Man kocht die rohe Hippursäure mit Wasser und Kalkmilch und versetzt die filtrierte warme Lösung mit Ammoniumcarbonat und konz. Chlorcalciumlösung, wodurch Harnsäure und Farbstoffe gefällt werden; man filtriert und fällt aus dem Filtrat die Hippursäure mit Salzsäure; die ausgeschiedene Hippursäure wird nochmals der gleichen Behandlung unterworfen (HANSEN, *J. Th.* **1881**, 117). Die nach einem dieser Verfahren gereinigte Hippursäure krystallisiert man aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 149).

Darstellung durch Synthese. Man löst Aminoessigsäure in wenig Wasser, fügt etwas Natronlauge hinzu, schüttelt mit Benzoylchlorid, welches allmählich im Überschuß zugesetzt wird, macht schließlich mit Natronlauge stark alkalisch und säuert die alkal. Lösung mit Salzsäure an. Das abgeschiedene Gemenge von Benzoesäure und Hippursäure zerlegt

man durch Extraktion mit Äther. Die ungelöst bleibende Hippursäure wird aus heißem Wasser umkrystallisiert (J. BAUM, *H.* **9**, 466).

Physikalische Eigenschaften.

Säulen (aus salzsaurer Lösung), Prismen (aus Alkohol oder aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (DAUBER, *A.* **74**, 202; SCHABUS, *J.* **1850**, 410; MILLER, *Soc.* **5**, 101; KEFERSTEIN, *Ann. d. Physik* **99**, 285; BODEWIG, *Z. Kr.* **4**, 64; KARANDEJEW, *Z. Kr.* **43**, 76; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 531). Hippursäure ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 56). F: 187° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 171), 187,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 245), 188,5° (CAMPANI, *G.* **8**, 59), 190,25° (korr.) (REISSERT, *B.* **23**, 2245). D: 1,308 (SCHABUS, *J.* **1850**, 410). 1 g Hippursäure löst sich bei 18° in 165 ccm Wasser (GONNERMANN, *J.* **1894**, 2670); 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung der Säure enthält bei 20,1° 0,0182 Grammoleküle (HOITSEMA, *Ph. Ch.* **27**, 317); 1 Tl. löst sich in 252,5 Tln. Wasser von 20,5° (E. BAUM, *B.* **37**, 2956). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 245). 1 g Hippursäure löst sich bei 18° in 400 ccm Äther (GONNERMANN, *J.* **1894**, 2670). 100 ccm der Lösung in Chloroform enthalten 0,11 g Hippursäure (CH. S. FISCHER, *H.* **19**, 174); 1 g Hippursäure löst sich bei 18° in 1000 ccm Chloroform (GON.). Löst sich in 50 Tln. Amylalkohol bei 9°, in 3 Tln. siedendem Amylalkohol (CAMPANI, *G.* **8**, 59). 1 g Hippursäure löst sich bei 18° in 70 ccm Essigester (GON.). 1 g Hippursäure löst sich bei 18° in 100 Liter Benzol, bei Siedetemperatur in 10 Liter (GON.); unlöslich in CS_2 (CON.) und in Petroläther (BUNGE, SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **6**, 236). Kryoskopisches Verhalten der Hippursäure in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1013 Cal., bei konstantem Druck: 1012,9 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] **4**, 227; *A. ch.* [6] **22**, 15), bei konstantem Vol.: 1012,7 Cal., bei konstantem Druck: 1012,6 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **53**, 348). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 190. Messungen über die amphotere Natur der Hippursäure: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 568, 580. Verhalten der Hippursäure gegen Indicatoren: BERTHELOT, *C. r.* **132**, 1380. Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **27**, 303.

Chemisches Verhalten.

Hippursäure zerfällt beim Erhitzen auf 240° in Benzoesäure, Benzonitril, Blausäure und andere Produkte (LIMPRICHT, USLAR, *A.* **88**, 133). — Einw. von Ozon auf eine alkal. Hippursäurelösung: GORUP-BESANEZ, *A.* **125**, 217. Hippursäure gibt beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Benzoesäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (PELOUZE, *A.* **26**, 62). Liefert beim Kochen mit Bleidioxyd und Wasser Benzamid und Kohlendioxyd (FEHLING, *A.* **28**, 48). Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Schwefelsäure oder besser mit Bleidioxyd und Salpetersäure neben Benzamid und anderen Produkten Methylen-bisbenzamid (Hipparaffin, S. 208) (H. SCHWARZ, *A.* **75**, 202; *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **77** II, 762; J. MAIER, *A.* **127**, 161; KRAUT, Y. SCHWARTZ, *A.* **223**, 41). Hippursäure spaltet beim Kochen mit Kaliumpermanganatlösung und Kalilauge fast den gesamten Stickstoff als Ammoniak ab (WANKLYN, CHAPMAN, *J.* **1868**, 296). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure bei Siedetemperatur Harnstoff (JOLLES, *B.* **33**, 2834; *C.* **1900** II, 1264). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 275; vgl. VORL., *A.* **345**, 260. — Wirkt Natriumamalgam auf eine wäßr., durch HCl stets sauer gehaltene Lösung von Hippursäure ein, so entstehen Benzylalkohol, Aminoessigsäure, Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin, sowie andere Verbindungen (HERRMANN, *A.* **133**, 335; AMMANN, *A.* **168**, 68). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Hippursäure in alkal. Lösung sollen nach OTTO (*A.* **134**, 303) eine Säure $C_{18}H_{24}O_6N_2$ (Hydrobenzursäure) und eine Säure $C_{16}H_{21}O_4N$ (Hydrobenzylursäure) entstehen. — Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Hippursäure in Natronlauge entsteht Benzoyloxyessigsäure (GÖSSMANN, *A.* **90**, 182; CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 252). Hippursäure gibt in Salzsäure mit Kaliumchlorat 3-Chlor-hippursäure und 3.4-Dichlor-hippursäure (OTTO, *A.* **122**, 129). Über die Einw. von Brom auf Hippursäure in siedendem Alkohol vgl.: MAIER, *J.* **1865**, 353; HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 369. Einw. von Jod auf Hippursäure in siedendem Alkohol: MA. — Bei der Einw. von Stickoxyd (aus Kupfer und Salpetersäure) auf Hippursäure, die mit konz. Salpetersäure zu einem Brei angerührt ist, entsteht Benzoyloxyessigsäure (STRECKER, *A.* **68**, 54; SSOKOLOW, STRECKER, *A.* **80**, 20). Hippursäure gibt mit Salpeterschwefelsäure 3-Nitro-hippursäure (BERTAGNINI, *A.* **78**, 109; SCHWANERT, *A.* **112**, 69; CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 254). Hippursäure wird beim Kochen mit Salzsäure, verd. Schwefelsäure, Salpetersäure oder wäßr. Oxalsäurelösung in Benzoesäure und Aminoessigsäure gespalten (DESSAIGNES, *A.* **58**, 322; CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 153; vgl. FEHLING, *A.* **28**, 49). Geschwindigkeit der Verseifung von Hippursäure durch verd. Schwefelsäure: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 276. Hippursäure wird beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 100° unter Bildung von Benzamid gespalten (E. FISCHER, *B.* **27**, 168). Behandelt man Hippursäure unter Kühlung mit SO_3, so wird Hippursäure-m-sulfonsäure (Syst. No. 1585) gebildet (SCHWANERT, *A.* **112**, 66). — Hippursäure wird beim Kochen mit Natronlauge oder Kalilauge in Benzoesäure und Aminoessig-

säure gespalten (DESSAIGNES, *A.* **58**, 324). Bei 2-stdg. Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. n-Kalilauge auf 100° werden etwa 50% der Säure gespalten (E. FI., *B.* **31**, 3276). Verseifung der Hippursäure mit Natronlauge verschiedener Stärke: SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 304. Hippursäure gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 210° bis 220° Hippursäureamid, auf 260° Benzamid, Benzoesäureäthylester und Aminoessigsäureamid (PELLIZZARI, *G.* **18**, 328). — Beim Erhitzen von Hippursäure mit PCl_5 entstehen Benzoylchlorid, eine Verbindung C_9H_6ONCl (S. 229) und eine Verbindung $C_9H_5ONCl_2$ (S. 229) (SCHWANERT, *A.* **112**, 59; RÜGHEIMER, *B.* **19**, 1169). Durch Schütteln mit 10 Tln. Acetylchlorid und 1—3 Tln. PCl_5 läßt sich Hippursäure in Hippursäurechlorid überführen (E. FI., *B.* **38**, 612). — Hippursäure gibt beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd (KRAUT, *Ar.* **166**, 39; *J.* **1863**, 348), Bariumhydroxyd oder Natronkalk (CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 250) Ammoniak und Benzonitril, neben Benzoesäure und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit einem Überschuß (3 Tln.) von Bariumhydroxyd entstehen Benzol, Ammoniak und Methylamin, neben Benzoesäure und Kohlensäure (KRAUT; CON.). Beim Erhitzen von Hippursäure mit konz. Zinkchloridlösung auf 120° entstehen Benzoesäure und Aminoessigsäure (GÖSSMANN, *A.* **100**, 70). Erhitzt man Hippursäure mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 300—350°, so erhält man CO_2 und Benzonitril, neben geringen Mengen Benzoesäure und Salmiak (GÖSSMANN, *A.* **100**, 73).

Hippursäure gibt bei längerem Erwärmen mit Alkohol oder besser beim Behandeln der schwach erwärmten alkoh. Lösung mit HCl den Hippursäureäthylester; dieser entsteht auch aus den Alkalisalzen der Hippursäure durch Digerieren mit Äthylbromid (CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 246). Durch Erwärmen von 10 g Hippursäure mit 7 g Phenol und 6—8 g $POCl_3$ auf dem Wasserbade und Eingießen in Wasser läßt sich Hippursäurephenylester erhalten (WEISS, *B.* **26**, 1699; *H.* **20**, 412). Beim Erhitzen von Hippursäure mit Phenol und konz. Schwefelsäure auf etwa 140° entsteht eine Verbindung $C_8H_{11}O_6NS$ (S. 229) (ZEHENTER, *M.* **5**, 333; **6**, 523). Hippursäure gibt mit Polyoxymethylen und konz. Schwefelsäure Methylenhippursäure $C_6H_5\cdot CO\cdot N\!\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ \vdots\\ CH_2\cdot O\end{matrix}\right.$ (?) (Syst. No. 4271) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 148669; *C.* **1904** I, 411); dieselbe Verbindung entsteht, wenn man hippursaure Salze mit sog. „Chlormethylalkohol" (vgl. Bd. I, S. 580) zunächst auf 100°, dann auf 140° erhitzt (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 163238; *C.* **1905** II, 1301). Hippursäure gibt beim Erwärmen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat und Acetanhydrid auf dem Wasserbade 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:C-N=C\cdot C_6H_5\\ CO——O\end{matrix}$ (Syst. No. 4284) (PLÖCHL, *B.* **16**, 2815; REBUFFAT, *G.* **19**, 55; ERLENMEYER jun., *A.* **275**, 3; **337**, 265). In analoger Weise verläuft die Reaktion mit Cuminol, Zimtaldehyd (ERL. jun., MATTER, *A.* **337**, 273), Anisaldehyd (ERL. jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 296), Veratrumaldehyd (KROPP, DECKER, *B.* **42**, 1184), Furfurol (ERL. jun., STADLIN, *A.* **337**, 283), Piperonal (KROPP, DECKER) und [Indolyl-(3)]-formaldehyd (ELLINGER, FLAMAND, *B.* **40**, 3031; *H.* **55**, 16). Auch mit m-Oxybenzaldehyd (ERL. jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 294), p-Oxy-benzaldehyd (ERL. jun., HALSEY, *A.* **307**, 139; vgl. ERL. jun., *A.* **337**, 267), Vanillin (MAUTHNER, *A.* **370**, 372; vgl. ERL. jun., *A.* **337**, 267) und Gentisinaldehyd (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 383; vgl. ERL. jun., *A.* **337**, 267) entstehen die analogen Oxazolone, und zwar in Form ihrer O-Acetylderivate. Erwärmt man Hippursäure mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so entstehen 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-oxazolon (Syst. No. 4300) und 3-Benzamino-cumarin (Syst. No. 2479) (ERL. jun., STADLIN, *A.* **337**, 285, 290; vgl. PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* **18**, 1183; REBUFFAT, *G.* **19**, 43). REBUFFAT (*G.* **19**, 49; vgl. ERL. jun., STADLIN, *A.* **337**, 287, 288) erhielt bei 1/2-stdg. Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. hippursaurem Natrium, Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid auch α-Benzimino-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1403). Beim Erwärmen von Hippursäure mit Brenztraubensäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht die Verbindung $\begin{matrix}HO_2C\cdot C(CH_3):C-N\\ OC-O\end{matrix}\!\!\rangle C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4330) (ERL. jun., *B.* **35**, 2484; ERL. jun., ARBENZ, *A.* **337**, 302). Hippursäure gibt mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade die Verbindung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ C\end{matrix}\right\rangle O\quad\begin{matrix}N=C(C_6H_5)\\ =C—\quad CO\end{matrix}\rangle O$$

(Syst. No. 4445) (ERL. jun., *B.* **22**, 792; *A.* **275**, 6; **337**, 267). Beim Erwärmen von Hippursäure mit Diazoessigester entsteht Hippurylglykolsäureäthylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 428).

Physiologisches Verhalten.

Hippursäure wird in alkalischen Harnen infolge eines Fäulnisprozesses unter Bildung von Benzoesäure zerlegt (vgl. LIEBIG, *A.* **50**, 169; VAN DE VELDE, STOKVIS, *A. Pth.* **17**, 205; WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **7**, 238; SEO, *A. Pth.* **58**, 443). Über die Hippursäurespaltung durch Bakterien vgl. SEO, *A. Pth.* **58**, 440. Über die Verwendung von Hippursäure als

Stickstoffquelle für Kulturpflanzen: THOMSON, *C.* **1901** II, 556. Über die Umwandlung der Hippursäure durch Bodenbakterien: YOSHIMURA, *C.* **1896** I, 56; vgl. LOEW, *C.* **1896** I, 57. Hippursäure wird weder von Trypsin (GULEWITSCH, *Z. physiol. Chem.* **27**, **540**, 511) oder Pankreatin (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2593) noch von dem Erepsin des Dünndarms (COHNHEIM, *H.* **52**, 526) gespalten. Hippursäure wirkt diuretisch (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 376).

Analytisches.

Nachweis. Durch Überführung der Hippursäure in 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Benzaldehyd: SPIRO, *H.* **28**, 177. — Nachweis im Harn: Man gibt zum Harn die Menge Natriumhypobromitlösung, die zur Zerstörung des Harnstoffes gerade erforderlich ist und das Gemisch dauernd gelb färbt, und erhitzt zum Kochen; ist Hippursäure vorhanden, so scheidet sich ein orangefarbener oder braunroter Niederschlag aus (DEHN, *Am. Soc.* **30**, 1507).

Quantitative Bestimmung (vgl. auch Isolierung aus Harn, S. 226): BUNGE, SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **6**, 234; JAVESVELD, STOKVIS, *A. Pth.* **10**, 269; **17**, 190; v. SCHRÖDER, *H.* **3**, 325; SALOMON, *H.* **3**, 371; KRONECKER, *A. Pth.* **16**, 346; VÖLKER, *C.* **1887**, 124; CH. S. FISCHER, *H.* **19**, 171; GONNERMANN, *J.* **1894**, 2670; WIENER, *A. Pth.* **40**, 314; SPIRO, *H.* **28**, 184; BLUMENTHAL, *C.* **1900** II, 447; PFEIFFER, BLOCH, RIECKE, *Fr.* **42**, 470; COATES, *Chem. N.* **83**, 121; SOETBEER, *H.* **35**, 536; HUPFER, *H.* **37**, 318; BLUMENTHAL, BRAUNSTEIN, *B. Ph. P.* **3**, 385; WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **7**, 262; MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **6**, 534; HENRIQUES, SÖRENSEN, *H.* **63**, 36.

Salze.

$NH_4C_9H_8O_3N + C_9H_9O_3N + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystalle (H. SCHWARZ, *A.* **54**, 37). — $NaC_9H_8O_3N$ (H. SCHW., *A.* **54**, 36). — $KC_9H_8O_3N + C_9H_9O_3N$. Blätter (HOITSEMA, *Ph. Ch.* **27**, 316). — $KC_9H_8O_3N + H_2O$. Schwach gelbliche Prismen (H. SCHW., *A.* **54**, 33). 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung des Kaliumsalzes enthält bei 20,1° 3,56 Grammoleküle (HOITSEMA). — $Cu(C_9H_8O_3N)_2 + 3H_2O$. Blaue Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (H. SCHW., *A.* **54**, 47). — $AgC_9H_8O_3N + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln (H. SCHW., *A.* **54**, 50). — $Mg(C_9H_8O_3N)_2 + 5H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystalle (H. SCHW., *A.* **54**, 43). — $Ca(C_9H_8O_3N)_2 + 3H_2O$. Prismen (H. SCHW., *A.* **54**, 42). Rhombisch (?) (SCHABUS, *J.* **1850**, 411; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 532). D: 1,318 (SCHA.). — $Sr(C_9H_8O_3N)_2 + 5H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (H. SCHW., *A.* **54**, 41). — $Ba(C_9H_8O_3N)_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Prismen (H. SCHW., *A.* **54**, 39). — Doppelsalz von Bariumhippurat mit Bariumbenzoat $Ba(C_7H_5O_2)(C_9H_8O_3N) + 5H_2O$ (H. SCHW., *A.* **75**, 192). — $Zn(C_9H_8O_3N)_2 + 5H_2O$. Blättchen (LÖWE, *J.* **1855**, 536). 1 Tl. wasserfreien Salzes löst sich bei 17,5° in 53,2 Tln. Wasser, bei 100° in 4 Tln. Wasser, bei 17,5° in 60,5 Tln. Alkohol (D: 0,82) (LÖWE). — $La(C_9H_8O_3N)_3 + 4^1/_2 H_2O$. Krystallinisch (CZUDNOWICZ, *J.* **1860**, 129). — $Ce(C_9H_8O_3N)_3 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln (CZ., *J.* **1861**, 190). — $Pb(C_9H_8O_3N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser (H. SCHW., *A.* **54**, 48). — $Pb(C_9H_8O_3N)_2 + 3H_2O$. Tafeln (H. SCHW., *A.* **54**, 49). — Ferrisalze. Vgl. darüber WREDEN, *J.* **1859**, 700; E. SALKOWSKI, *J.* **1867**, 429; PUTZ, *J.* **1877**, 795. — $Co(C_9H_8O_3N)_2 + 5H_2O$. Rosenrote Prismen (H. SCHW., *A.* **54**, 44). — $Ni(C_9H_8O_3N)_2 + 5H_2O$. Krystallinisch (H. SCHW., *A.* **54**, 45). — Methylaminsalz $CH_5N + C_9H_9O_3N$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf Hippursäure (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1412). Leicht löslich in Wasser. — Chininsalz s. bei Chinin, Syst. No. 3538. — Brucinsalz s. bei Brucin, Syst. No. 4792.

Umwandlungsprodukte aus Hippursäure, deren Konstitution nicht feststeht.

Verbindung C_9H_6ONCl. *B.* Beim Destillieren von Hippursäure mit PCl_5, neben anderen Produkten (SCHWANERT, *A.* **112**, 59; vgl. RÜGHEIMER, *B.* **19**, 1169). — Vierseitige Säulen. F: 40—50°. Siedet unzersetzt bei 220°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in jedem Verhältnis in Alkohol (SCH.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kali nicht angegriffen (SCH.). Wird beim Eintragen in geschmolzenes Kaliumhydroxyd unter Bildung von Ammoniak und Benzoesäure zersetzt (SCH.). Absorbiert Chlorwasserstoff (SCH.).

Verbindung $C_9H_5ONCl_2$. *B.* Beim Destillieren von Hippursäure mit PCl_5, neben anderen Produkten (SCHWANERT, *A.* **112**, 59). — *Darst.* Man mischt 10 g Hippursäure mit 35 g PCl_5 und 20 g $POCl_3$, erwärmt das Gemenge und destilliert, sobald keine Salzsäure mehr entweicht; den oberhalb 130° siedenden Anteil kocht man 1 Stde. lang mit Sodalösung, filtriert dann und preßt die erhaltenen Krystalle ab (RÜGHEIMER, *B.* **19**, 1171). — Krystalle. Leicht löslich in Äther; unlöslich in Alkalien (R.). — Liefert mit PCl_5 und $POCl_3$ bei 160—170° die Verbindung $C_9H_5NCl_6$ (s. u.) (R.).

Verbindung $C_9H_5NCl_6$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_9H_5ONCl_2$ mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 160—170° (R., *B.* **19**, 1172). — Blätter (aus Alkohol). F: 133—134,5°.

Verbindung $C_8H_{11}O_6NS$, vielleicht $C_8H_9O_5NS + H_2O$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsteile Hippursäure und Phenol mit der zwei- bis dreifachen Menge konz. Schwefelsäure auf 140—145°, neben Benzoesäure (ZEHENTER, *M.* **5**, 333). — Krystalle (aus Wasser).

Monoklin prismatisch (BECKE, *M.* **5**, 334; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 336). F: 183—185°; leicht löslich in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem absol. Alkohol und in Äther (Z., *M.* **5**, 335). — Entwickelt bei der trocknen Destillation Phenol (Z., *M.* **5**, 337). Beim Schmelzen mit Kali wird Phenol abgespalten (Z., *M.* **6**, 523). Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 140° erfolgt Zerlegung in Phenol, Aminoessigsäure und H_2SO_4 (Z., *M.* **6**, 524). Mit Königswasser entsteht 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol (?) (Z., *M.* **6**, 525). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violettrot gefärbt (Z., *M.* **5**, 335). — $AgC_8H_8O_5NS + 3H_2O$. Säulen (Z., *M.* **5**, 335). — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (Z., *M.* **5**, 336).

Hippursäuremethylester $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hippursäure und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs unter schwachem Erwärmen (JAQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* **1857**, 368). — Prismen. F: 80,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 247). Löslich in 120 Tln. kaltem Wasser und in 60 Tln. Wasser von 30° (J., SCH.). Leicht löslich in Äther (C.). — Zersetzt sich bei 250° unter Bildung von NH_3 und Benzonitril (J., SCH.).

Hippursäureäthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Bromessigester auf Natriumbenzamid in Benzol (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 397). Aus Benzoesäureanhydrid und Glycinäthylester bei etwa 100° (CURTIUS, *B.* **17**, 1663). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Glycinäthylester und 1 Mol.-Gew. trockner Soda (CU., RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 436). In sehr geringer Menge beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Benzoylchlorid und salzsaurem Glycinäthylester (CU., R.). Aus Benzoylchlorid und salzsaurem Glycinäthylester in Benzol durch Erhitzen am Rückflußkühler (FRANZEN, *B.* **42**, 2466). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Glycinäthylester und 1 Mol.-Gew. trockner Soda (CU., R.). Bei längerem Stehen von Hippursäure mit Alkohol an einem warmen Ort (LIEBIG, *A.* **65**, 351; CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 246). Aus Hippursäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs unter schwachem Erwärmen (STENHOUSE, *A.* **31**, 148; Co.). Beim Digerieren von hippursauren Alkalien mit Äthylbromid (Co., *J. pr.* [2] **15**, 246). Aus Hippurylchlorid und absol. Alkohol (E. FISCHER, *B.* **38**, 613). — Nadeln (aus Wasser oder aus Äther + Petroläther). F: 60,5° (Co.), 67,5° (E. FI.). Destilliert oberhalb 180° unter teilweiser Zersetzung (Co.). D^{23}: 1,043 (STEN.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in siedendem Wasser (Co.). — Zerfällt beim Destillieren mit Wasserdampf in Hippursäure und Alkohol (Co.). Erwärmt man Hippursäureäthylester mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 unter allmählicher Steigerung der Temperatur am Rückflußkühler bis vollständige Lösung erfolgt ist und die Salzsäureentwicklung aufhört und zersetzt das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Wasser und Soda, so erhält man den Benzaminoglykolsäure-äthylester (S. 259) (RÜGHEIMER, *A.* **287**, 96; **312**, 83). Erwärmt man Hippursäureäthylester mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 unter allmählicher Steigerung der Temperatur am Rückflußkühler zum Sieden und erhitzt dann das Reaktionsprodukt im geschlossenen Rohr auf 140°, so erhält man Hippuroflavin (S. 231) (RÜG., *B.* **21**, 3321; *A.* **287**, 68; **312**, 81; ERLENMEYER jun., *A.* **307**, 76). Durch Kochen von Hippursäureäthylester mit 5 Tln. $POCl_3$ und darauffolgendes Eingießen in Wasser wird (in geringer Menge) Anhydrohippursäureäthylester $C_{11}H_{11}O_2N$ (S. 233) erhalten (WEISS, *H.* **20**, 416). Hippursäureäthylester gibt in siedendem Alkohol mit Hydrazinhydrat Hippurylhydrazin neben etwas N.N'-Dihippuryl-hydrazin (CU., *B.* **23**, 3030; *J. pr.* [2] **52**, 243). Beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit trocknem Natriumäthylat auf 160—170° entstehen die Verbindungen $C_{18}H_{14}O_4N_2$, $C_{18}H_{16}O_5N_2$ und eine sehr kleine Menge der Verbindung $C_{36}H_{28}O_6N_4$ (s. u. und S. 231) (RÜG., *B.* **21**, 3325; **22**, 1954, 1961; vgl. RÜG., MISCHEL, *B.* **25**, 1562 Anm.). Hippursäureäthylester gibt bei der Kondensation mit Ameisensäureester mittels Natriumäthylats Formylhippursäureäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (ERLENMEYER jun., STOOP, *A.* **337**, 250). Beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit Harnstoff auf 140° wird Hippurylharnstoff (S. 236) gebildet (CU., *B.* **16**, 757). Beim Erhitzen mit Glycin auf 190° entstehen Benzoylpentaglycylaminoessigsäure, Benzoyltriglycylaminoessigsäure und Hippurylglycin (CU., BENRATH, *B.* **37**, 1279). — $NaC_{11}H_{12}O_3N$. *B.* Aus Hippursäureäthylester und Natriumäthylat in absol. Alkohol (ERLENMEYER jun., STOOP, *A.* **337**, 251). Krystallinischer Niederschlag.

Umwandlungsprodukte aus Hippursäureäthylester, deren Konstitution nicht feststeht.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$, vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\lessgtr^{C(OH)}_{C(OH)}\gtrless C\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot HC\lessgtr^{CO}_{CO}\gtrless CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 240). — *B.* Beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit trocknem Natriumäthylat auf 160—170° (RÜGHEIMER, *B.* **21**, 3325),

neben den Verbindungen $C_{18}H_{16}O_5N_2$ und $C_{36}H_{28}O_6N_4$ (s. u.) (R., *B.* **22**, 1954, 1961). Entsteht auch beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit metallischem Natrium auf 160—170° (R., *B.* **21**, 3329). Aus Hippursäureazid und Natronlauge (C., L.). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 137—138°; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in heißem Benzol; starke Säure (R., *B.* **21**, 3326). — Wird von Hydroxylamin selbst beim Kochen nicht angegriffen (R., *B.* **22**, 115). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung entsteht die Verbindung $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (s. u.) (R., *B.* **22**, 116; vgl. auch R., *B.* **25**, 1571). Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Eisessig und Wasser unter Bildung von Benzoesäure und symm. Diamino-aceton (R., *B.* **21**, 3328). — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (R., *B.* **21**, 3327). — $Ca(C_{18}H_{13}O_4N_2)_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (R., *B.* **22**, 115). — $PbC_{18}H_{12}O_4N_2$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (R., *B.* **22**, 115).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_5N_2$, vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot HC{-}C(OH)_2 \diagdown / HO\cdot C{=}CH \diagup\ N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot HC{-}CO \diagdown / OC\cdot CH_2 \diagup\ N\cdot CO\cdot C_6H_5 + H_2O$. *B.* Entsteht neben den Verbindungen $C_{18}H_{14}O_4N_2$ (S. 230) und $C_{36}H_{28}O_6N_4$ (s. u.) beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit trocknem Natriumäthylat auf 160—170° (RÜGHEIMER, *B.* **21**, 3325; **22**, 1954, 1961; vgl. R., MISCHEL, *B.* **25**, 1562 Anm.). — Nadeln (aus Wasser). F: 153,5—158,5°; sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther (R., *B.* **21**, 3330). — Zerfällt beim Erhitzen in Benzoesäure und die Verbindung $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (s. u.) (R., *B.* **22**, 1956). Beim Kochen mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Eisessig und Wasser erfolgt Spaltung unter Bildung von symm. Diamino-aceton und Benzoesäure (R., *B.* **22**, 1955). — Die alkoh. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr Eisenchlorid grün gefärbt (R., *B.* **21**, 3330). — Kupfersalz. Hellgrüner Niederschlag (R., *B.* **21**, 3330). — $BaC_{18}H_{14}O_5N_2$. Hygroskopische Masse (R., *B.* **22**, 1958). — Bleisalz. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (R., *B.* **21**, 3330; vgl. R., *B.* **22**, 1957).

Verbindung $C_{11}H_{10}O_3N_2$, vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot HC{-}C(OH) \diagdown / HO\cdot C{=}CH \diagup\ N$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot HC{-}CO \diagdown / OC\cdot CH_2 \diagup\ NH$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{18}H_{16}O_5N_2$ (s. o.) auf 140—150° (RÜGHEIMER, *B.* **22**, 1956). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$ (S. 230) in Methylalkohol (R., *B.* **22**, 116; vgl. auch R., *B.* **25**, 1571). — Blättchen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 200° unter partieller Zersetzung (R., *B.* **22**, 118). Etwas löslich in warmem Wasser (R., *B.* **22**, 1956), mäßig in kaltem Methylalkohol (R., *B.* **22**, 118), leicht in Äthylalkohol (R., *B.* **22**, 1956). Unverändert löslich in Alkalien, Soda, heißer verd. Salzsäure (R., *B.* **22**, 116, 117, 1956). — Zerfällt beim Erhitzen mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Eisessig und Wasser unter Bildung von Benzoesäure und symm. Diamino-aceton (R., *B.* **22**, 1957). Reduziert Cuprisalze und Silbersalze (R., *B.* **22**, 1957). — Die alkoh. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr Eisenchlorid grün gefärbt (R., *B.* **22**, 1956).

Verbindung $C_{36}H_{28}O_6N_4$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge neben den Verbindungen $C_{18}H_{14}O_4N_2$ (S. 230) und $C_{18}H_{16}O_5N_2$ (s. o.) beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit Natriumäthylat auf 160—170° (RÜGHEIMER, *B.* **21**, 3325; **22**, 1961). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 270°; unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Eisessig (R., *B.* **22**, 1961). — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff eine Verbindung $C_{36}H_{24}O_6N_4Br_2$ (?) [Gelbe Krystalle (aus Eisessig); F: ca. 240—241°; sehr wenig löslich in heißem Eisessig] (R., *B.* **25**, 1570). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat (s. u.) (R., *B.* **25**, 1569). — $CaC_{36}H_{26}O_6N_4$. Gelber Niederschlag. Schwer löslich (R., *B.* **22**, 1962). — $BaC_{36}H_{26}O_6N_4$. Gelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser (R., *B.* **22**, 1962).

Diacetylderivat der Verbindung $C_{36}H_{28}O_6N_4$ (s. o.) $C_{40}H_{32}O_8N_4 = C_{36}H_{26}O_6N_4(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $C_{36}H_{28}O_6N_4$ mit Essigsäureanhydrid (R., *B.* **25**, 1569). — Farblose Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 201—202°. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

Hippuroflavin $C_{18}H_{10}O_4N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N{-}C{-}CO \\ OC{-}C{-}N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). Zur Konstitution vgl.: ERLENMEYER jun., *A.* **307**, 76; RÜGHEIMER, *A.* **312**, 81. — *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Hippursäureäthylester mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. PCl_5 bis zum Kochen, kocht einige Zeit und erhitzt dann das Reaktionsprodukt 8 Stdn. im geschlossenen Rohre auf 140°; man trägt das Produkt in Alkohol ein, welcher Hippuroflavin ungelöst läßt (RÜGHEIMER,

B. **21**, 3321; *A.* **287**, 68). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 300° noch nicht, zersetzt sich zum Teil schon unterhalb dieser Temperatur; bei genügend hohem Erhitzen sublimiert ein Teil in gelben Krystallen, ein anderer Teil zersetzt sich (R., *B.* **21**, 3322; *A.* **287**, 70). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; sehr schwer löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol (R., *B.* **21**, 3322; *A.* **287**, 69). Unlöslich in wäßr. Natronlauge (R., *B.* **21**, 3322; *A.* **287**, 70). — Hippuroflavin gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) auf 130° oder beim Erwärmen mit $KMnO_4$ und etwas Natronlauge Benzoesäure (R., *B.* **21**, 3322; *A.* **287**, 70). Beim Erhitzen von Hippuroflavin mit Zinkstaub entsteht Benzaldehyd (R., *A.* **287**, 72). Hippuroflavin gibt beim Erhitzen mit einer Lösung von Ammoniak in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° Dihydrohippuroflavindiamid (s. u.) (R., *A.* **287**, 92). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110° Benzoesäure (R., *B.* **21**, 3322; *A.* **287**, 70). Wird beim Erwärmen mit alkoh. Natron unter Bildung von Ammoniak zersetzt (R., *B.* **21**, 3322; *A.* **287**, 70). Gibt mit Phenol die Verbindung $C_{18}H_{10}O_4N_2 + 2C_6H_5 \cdot OH$ (s. u.) (R., Küsel, *B.* **26**, 2320; R., *A.* **287**, 72). Hippuroflavin gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit Anilin allein oder besser in Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbade Dihydrohippuroflavindianilid (s. u.) (R., K., *B.* **26**, 2324; R., *A.* **287**, 73). Liefert beim Kochen mit einem Überschuß von Anilin neben anderen Produkten Hippuroflavinmonoanilid (s. u.) und Hippuroflavindianilid (s. u.) (R., K., *B.* **26**, 2321, 2323; R., *A.* **287**, 74, 82). Liefert mit Methylanilin in Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbade Dihydrohippuroflavinbismethylanilid (S. 233) (R., *A.* **287**, 83). Gibt mit o-Toluidin in Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbade Dihydrohippuroflavin-di-o-toluid (S. 233) (R., K., *B.* **26**, 2326; R., *A.* **287**, 86), beim Kochen mit o-Toluidin Hippuroflavin-mono-o-toluid (S. 233). Liefert beim Erhitzen mit asymm. m-Xylidin Hippuroflavin-mono-asymm.-m-xylid (S. 233) (R., *A.* **287**, 87).

Hippuroflavindiphenol $C_{30}H_{22}O_6N_2 = C_{18}H_{10}O_4N_2 + 2C_6H_5 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Hippuroflavin mit überschüssigem Phenol (R., *A.* **287**, 72). — Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Ligroin (R.). — Zerfällt beim Erhitzen in Hippuroflavin und Phenol; dieser Zerfall tritt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, sowie beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol (R., K., *B.* **26**, 2320; R.).

Dihydrohippuroflavindiamid, 2.5-Dioxy-3.6-diamino-1.4-dibenzoyl-pyrazin-dihydrid (?) $C_{18}H_{16}O_4N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot N - C(NH_2) = C \cdot OH \\ HO \cdot C = C(NH_2) - N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). *B.* Man läßt gepulvertes Hippuroflavin mit absol.-alkoh. Ammoniak 24 Stdn. im geschlossenen Rohre stehen, erhitzt dann 3 Stdn. auf 100° und erhitzt schließlich das abfiltrierte und mit Alkohol gewaschene Produkt nochmals mit absol.-alkoh. Ammoniak auf 100° (R., *A.* **287**, 92). — F: ca. 240° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und kalten verd. Mineralsäuren, löslich in alkoh. Kalilauge. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß, aber bei reichlichem Vorhandensein von Luft entsteht Hippuroflavindiamid (s. u.).

Hippuroflavindiamid $C_{18}H_{14}O_4N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot C(NH_2) \cdot CO \\ OC \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von Dihydrohippuroflavindiamid mit alkoh. Ammoniak auf 105° im geschlossenen Gefäß, aber bei reichlichem Vorhandensein von Luft (R., *A.* **287**, 94). — Nadeln (aus Alkohol). F: 237—238° (unter Färbung). Ziemlich leicht löslich in Alkohol; spielend löslich in sehr verd. Natronlauge, unlöslich in kalter verd. Salzsäure.

Dihydrohippuroflavindianilid, 2.5-Dioxy-3.6-dianilino-1.4-dibenzoyl-pyrazin-dihydrid (?) $C_{30}H_{24}O_4N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot N - C(NH \cdot C_6H_5) = C \cdot OH \\ HO \cdot C = C(NH \cdot C_6H_5) - N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). *B.* Bei kurzem Erwärmen von Hippuroflavin mit 15—20 Tln. Eisessig und überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade; man wäscht mit Eisessig (R., K., *B.* **26**, 2324; R., *A.* **287**, 73). — F: 258—260° (R., K.). In den üblichen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich oder nur äußerst schwer löslich (R., K.; R.). Löslich in alkoh. Kali; wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt (R., K.; R.). — Zerfällt beim Erhitzen, beim Kochen mit Anilin oder mit gelinden Oxydationsmitteln in Hippuroflavinmonoanilid und Hippuroflavindianilid (s. u.) (R., K.; R.).

Hippuroflavinmonoanilid $C_{24}H_{17}O_4N_3 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot CH \text{———} CO \\ OC \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). *B.* Entsteht neben Hippuroflavindianilid (s. u.) beim Kochen von Hippuroflavin mit Anilin; man kocht das Produkt wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol aus und fällt die alkoh. Lösung durch Wasser (R., K., *B.* **26**, 2323; R., *A.* **287**, 82). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189—192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und Alkohol.

Hippuroflavindianilid $C_{30}H_{22}O_4N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ OC \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). *B.* Entsteht neben Hippuroflavinmonoanilid (s. o.) beim Kochen von 5 g Hippuroflavin mit

20 g Anilin bis zur Lösung (R., K., *B.* **26**, 2321; R., *A.* **287**, 75), wie auch beim Erhitzen von Dihydrohippuroflavindianilid (S. 232) für sich oder besser beim Kochen mit Nitrobenzol unter Luftzutritt (R., *A.* **287**, 75). — Gelbe Nadeln. F: 235° (R.); schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (R., K.; R.). — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Dianilino-bis-benzamino-bernsteinsäure (?) (s. u.) (R.). Beim Kochen mit sehr verd. Natronlauge entstehen Dianilino-bis-benzamino-bernsteinsäure (?) und die Säure $C_{30}H_{24}O_5N_4$ (s. u.) (R.).

Säure $C_{30}H_{24}O_5N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H \\ OC\cdot C(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht neben Dianilino-bis-benzamino-bernsteinsäure $C_{30}H_{26}O_6N_4$ (s. u.) bei allmählichem Eintragen von Spuren von NaOH in mit Wasser erwärmtes Hippuroflavindianilid (S. 232); man verdünnt stark mit Wasser, neutralisiert genau mit Salzsäure, macht ammoniakalisch und fällt durch $CaCl_2$ die Dianilino-bis-benzamino-bernsteinsäure (R., *A.* **287**, 80; vgl. R., K., *B.* **26**, 2322). — Nädelchen oder Säulen (aus Alkohol). Schmilzt bei 226—227° unter Schäumen; leicht löslich in heißem Alkohol (R., K.; R.). — $Ca(C_{30}H_{23}O_5N_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (R.).

Dianilino-bis-benzamino-bernsteinsäure (?) $C_{30}H_{26}O_6N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(NH\cdot C_6H_5)(CO_2H)\cdot C(NH\cdot C_6H_5)(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 0,5 g Hippuroflavindianilid (S. 232) mit 6—6,5 ccm Kalilauge (1 Tl. KOH, 2,2 Tle. Wasser) auf 100° (R., *A.* **287**, 77; vgl. R., K., *B.* **26**, 2322). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 221—222°, dabei in Wasser und eine bei 250—251° schmelzende Verbindung zerfallend (R.). Schwer löslich in heißem verd. Alkohol (R.). — $CaC_{30}H_{24}O_6N_4$. Schwer löslich in Wasser (R.).

Dihydrohippuroflavinbismethylanilid $C_{32}H_{28}O_4N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N-C[N(CH_3)\cdot C_6H_5]=C\cdot OH \\ HO\cdot C=C[N(CH_3)\cdot C_6H_5]-N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Hippuroflavin mit Methylanilin und Eisessig (R., *A.* **287**, 83). — F: 238° (unter Braunrotfärbung). Unlöslich in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln; löslich in verd. alkoh. Kali; wird daraus durch Wasser gefällt. — Beim Kochen mit Nitrobenzol unter Zutritt der Luft entsteht Hippuroflavinbismethylanilid (s. u.).

Hippuroflavinbismethylanilid $C_{32}H_{26}O_4N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot C[N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot CO \\ OC\cdot C[N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von Dihydrohippuroflavinbismethylanilid (s. o.) in Nitrobenzol unter Luftzutritt (R., *A.* **287**, 85). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 233—234°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Dihydrohippuroflavin-di-o-toluid $C_{32}H_{28}O_4N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N-C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)=C\cdot OH \\ HO\cdot C=C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)-N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Hippuroflavin und o-Toluidin in Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbade (R., K., *B.* **26**, 2324; R., *A.* **287**, 86). — Schmilzt bei 235—238°, dabei in o-Toluidin und Hippuroflavin-mono-o-toluid (s. u.) zerfallend (R., K.; R.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in alkoh. Kalilauge (R.).

Hippuroflavin-mono-o-toluid $C_{25}H_{19}O_4N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot CH ——— CO \\ OC\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Dihydrohippuroflavin-di-o-toluid (s. o.) beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Nitrobenzol unter Luftzutritt (R., *A.* **287**, 87). Beim Kochen von 1,5 g Hippuroflavin mit 8 g o-Toluidin (R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209°. Leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Benzol.

Hippuroflavin-mono-p-toluid $C_{25}H_{19}O_4N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot CH ——— CO \\ OC\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Man erhitzt gepulvertes Hippuroflavin mit p-Toluidin und Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade und kocht das entstandene Dihydrohippuroflavin-di-p-toluid einige Zeit mit Nitrobenzol unter Luftzutritt (R., *A.* **287**, 89). — F: 246°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol.

Hippuroflavin-mono-asymm.-m-xylid $C_{26}H_{21}O_4N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot CH ——— CO \\ OC\cdot C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Hippuroflavin mit asymm. m-Xylidin (4-Amino-1.3-dimethyl-benzol) (R., *A.* **287**, 90). — Nadeln (aus Benzol). F: 223—225°. Leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Benzol.

Anhydro-hippursäureäthylester $C_{11}H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot C-O \quad C\cdot C_6H_5 \\ HC - N \end{matrix}$ (?). (Vgl. Erlenmeyer jun., *A.* **337**, 265). *B.* Man kocht Hippursäureäthylester mit $POCl_3$ und gießt

in Wasser (Ausbeute gering) (WEISS, *H.* **20**, 416). — Nadeln. F: 58°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther. — Salzsäure zerlegt in Hippursäure und Alkohol.

Verbindung $C_{13}H_{11}O_5N$. *B.* Wurde einmal bei der Darstellung von Oxalhippursäureester (aus Hippursäureester, Oxalester und Natriumäthylat) erhalten (WISLICENUS, *B.* **24**, 1259). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 164° (Zers.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol.

Hippursäurebutylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus hippursaurem Silber und Butyljodid in möglichst wenig siedendem Isobutylalkohol (CAMPANI, BIZZARI, *G.* **10**, 259). — Prismen. F: 40—41°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt sehr bitter.

Hippursäureisobutylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus hippursaurem Silber und Isobutyljodid in Isobutylalkohol bei 115—125° (C., B., *G.* **10**, 257). — Prismen. F: 45—46°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Hippursäureisoamylester $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus hippursaurem Silber und Isoamyljodid in Isoamylalkohol bei 153—160° (CAMPANI, *G.* **8**, 57). — Nadeln. F: 27—28°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Hippursäurephenylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 6—8 g $POCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch von 10 g Hippursäure und 7 g Phenol (WEISS, *B.* **26**, 1700; *H.* **20**, 412). — Tafeln (aus Alkohol). F: 104°; unlöslich in Petroläther, schwer löslich in CS_2, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (W.). — Liefert mit $POCl_3$ das Anhydrid $C_{15}H_{11}O_2N$ (s. u.) (W.). Wird durch Erwärmen mit PCl_5 und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser in Benzamino-glykolsäure-phenylester (S. 259) übergeführt (W., *H.* **20**, 422).

Anhydro-hippursäurephenylester $C_{15}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot O \cdot C - O - C \cdot C_6H_5 \\ \| \quad\quad \| \\ HC \text{———} N \end{matrix}$ (?). (Vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 265). Das Mol.-Gew. ist in Naphthalin kryoskopisch bestimmt (WEISS, *B.* **26**, 2643). — *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Hippursäurephenylester mit 5—6 Tln. $POCl_3$ bis zu eintretender Bräunung; man gießt dann in Wasser (W., *B.* **26**, 1701; *H.* **20**, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 42°; unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig; unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, CS_2 (W., *B.* **26**, 1700; *H.* **20**, 414). — Wird von wäßr. Kalilauge nicht angegriffen (W., *B.* **26**, 1701; *H.* **20**, 414). Wird durch mäßig verd. Salzsäure in Phenol und Hippursäure bezw. Benzoesäure und Glycin gespalten (W., *B.* **26**, 1701, 2643; *H.* **20**, 414). Nimmt direkt 2 At.-Gew. Chlor auf (W., *B.* **26**, 2644; *H.* **20**, 415). Erwärmt man Anhydro-hippursäurephenylester mit PCl_5 und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man Benzamino-glykolsäurephenylester (W., *B.* **26**, 2644; *H.* **20**, 420).

Hippursäurebenzylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus hippursaurem Silber und Benzylbromid (DEL ZANNA, GUARESCHI, *G.* **11**, 256). — Nadeln. F: 85,5—86°.

Hippursäure-[2-oxy-phenyl]-ester, Monohippuryl-brenzcatechin $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 10 g Brenzcatechin und 15 g Hippurylchlorid im Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **38**, 2927). — Blättchen (aus Wasser oder Essigester). Schmilzt zwischen 134° und 136° (korr.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Toluol und Äther, leicht in kaltem Alkohol. — Löst sich in verd. wäßr. Alkalien und wird von diesen, besonders beim Erwärmen, rasch verseift. Ist in Ammoniak erheblich weniger löslich. Wird beim Kochen mit 20%iger Salzsäure unter Bildung von Hippursäure und Brenzcatechin verseift; ähnlich wirkt konz. Schwefelsäure schon bei niederer Temperatur. Löst sich in verflüssigtem Schwefeldioxyd und bleibt beim Erwärmen mit diesem auf 60° größtenteils unverändert. Wird von verflüssigtem Chlorwasserstoff bei 20—30° in die Anhydroverbindung $C_{15}H_{11}O_3N$ (s. u.) übergeführt. — Gibt in wäßr. oder verd. alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ keine charakteristische Färbung.

Anhydro-hippurylbrenzcatechin $C_{15}H_{11}O_3N$. *B.* Durch Einw. von verflüssigtem Chlorwasserstoff auf Monohippuryl-brenzcatechin im geschlossenen Rohr bei 20—30° (E. FISCHER, *B.* **38**, 2928). — Nadeln (aus Eisessig-Chlorwasserstoff oder aus verd. Alkohol). F: 232—233° (korr.). Fast unlöslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Äther und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Reduziert in alkal. Lösung Kaliumpermanganatlösung in der Kälte sofort. Ist in wäßr. Alkalien ohne Veränderung löslich. Ist gegen Säuren beständig; bleibt beim Erhitzen mit einer Lösung von HCl in Eisessig auf 100° fast unverändert. — Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ dunkel; aus dieser Lösung wird durch Wasser ein tiefrotbrauner Niederschlag gefällt.

Hippursäure-[3-oxy-phenyl]-ester, Monohippuryl-resorcin $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben Dihippuryl-resorcin und C-Hippuryl-resorcin $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1878) beim Erwärmen von 40 g Resorcin mit 48 g Hippurylchlorid auf dem Wasserbade; man zieht das Gemisch mit kaltem Essigester aus, in welchem sich das Monohippuryl-resorcin löst; den in Essigester unlöslichen Anteil laugt man mit verd. Natronlauge aus, wobei das C-Hippuryl-resorcin in Lösung geht, das Dihippuryl-resorcin ungelöst bleibt (E. FISCHER, *B.* **38**, 2930). — Krystalle (aus Essigester). F: 144° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, kaltem Essigester und in heißem Eisessig. — Leicht löslich in Alkalien, unter Zersetzung. Wird durch Kochen mit 20%iger Salzsäure unter Bildung von Hippursäure verseift.

Dihippuryl-resorcin $C_{24}H_{20}O_6N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2)_2C_6H_4$. *B.* s. o. bei Monohippuryl-resorcin. — Blättchen (aus Essigester), Nädelchen (aus Wasser oder Äther). F: 179—180° (korr.); sehr schwer löslich in heißem Wasser und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol (E. FISCHER, *B.* **38**, 2931). Löst sich beim Kochen mit verd. Alkalien unter Zersetzung (E. F.). Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure unverändert (E. F.).

Hippursäure-[4-oxy-phenyl]-ester, Monohippuryl-hydrochinon $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben Dihippuryl-hydrochinon beim Erwärmen von 40 g Hydrochinon mit 60 g Hippurylchlorid, zuerst auf dem Wasserbad, dann auf 125—130°; man trennt durch Behandeln mit siedendem Alkohol, in welchem sich das Dihippuryl-hydrochinon sehr viel weniger als Monohippuryl-hydrochinon löst (E. FISCHER, *B.* **38**, 2932). — Nadeln (aus Wasser). F: 155—157° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, kaltem Essigester und heißem Eisessig, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in verd. wäßr. Alkalien. — Wird beim Kochen mit 20%iger Salzsäure unter Bildung von Hippursäure verseift.

Dihippuryl-hydrochinon $C_{24}H_{20}O_6N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2)_2C_6H_4$. *B.* s. o. bei Monohippuryl-hydrochinon. — Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei ca. 214° (korr.); schmilzt bei 220—222° (korr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit; sehr wenig löslich in heißem Wasser, schwer in Äther und heißem Toluol, ziemlich schwer in heißem Alkohol und Aceton (E. FISCHER, *B.* **38**, 2932). Ist in kalten wäßr. Alkalien unlöslich, wird von diesen in der Wärme unter schwacher Braunfärbung und Bildung von Hippursäure gelöst (E. F.).

Benzoesäure-hippursäure-anhydrid $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus hippursaurem Silber und Benzoylchlorid in Gegenwart von Äther (KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 107). — Braunes weiches Harz. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Hippuryl-glykolsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit Hippursäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 428). — *Darst.* Bei allmählichem Eintragen von 3,92 g Hippursäure in 2,5 g Diazoessigsäureäthylester unter gelindem Erwärmen; man erwärmt schließlich bis zur Lösung und schüttelt mit Äther aus (C., SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 358). — Prismen (aus Alkohol). F: 72°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol (C.). — Wird von alkoh. Natriumäthylatlösung wie auch von konz. Salzsäure unter Abspaltung von Hippursäureäthylester zersetzt (C., S.). Mit Hydrazinhydrat entstehen Hippurylhydrazin und Glykolsäurehydrazid (C., S.).

Hippuryl-glykoloyl-glycin-äthylester $C_{15}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Diazoacetyl-glycin-äthylester und Hippursäure in Benzollösung (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **39**, 1378). — Nadeln (aus Wasser). F: 88°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Äther, löslich in 10 Tln. siedendem Wasser.

Hippuryl-glykoloyl-glycyl-glycin-äthylester $C_{17}H_{21}O_7N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester in 100 ccm absol. Alkohol mit 1,6 g Hippursäure bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1382). — Nädelchen (aus Wasser). F: 148—149°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol.

Hippursäurechlorid, Hippurylchlorid $C_9H_8ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Schütteln von Hippursäure mit Acetylchlorid und PCl_5 (E. FISCHER, *B.* **38**, 612). — Nadeln (aus Acetylchlorid). Färbt sich von 125° an gelb, wird dann dunkelrot und schmilzt bei etwas höherer Temperatur, jedoch nicht konstant. Löslich in Benzol und Toluol, fast unlöslich in Petroläther. — Verhalten gegen mehrwertige Phenole: E. F., *B.* **38**, 2926.

Gibt mit 2-Methyl-indol und MgO in Benzol bei 60—70° 3(?)-Hippuryl-2-methyl-indol (Syst. No. 3427) (E. F., KAAS, *B.* **39**, 1276).

Hippursäureamid, Hippuramid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Hippursäure im Ammoniakstrom auf 150—160° (CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 248). Man leitet NH_3 in die alkoh. Lösung von Hippursäuremethylester und läßt längere Zeit stehen (JACQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *C. r.* **45**, 1013; *J.* **1857**, 368; C.). Beim Erwärmen von Hippursäure-methyl- oder -äthylester mit konz. wäßr. Ammoniak (C.). Aus Hippurylchlorid durch eine mit Eis gekühlte äther. Lösung von NH_3 (E. FISCHER, *B.* **38**, 613). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 183° (C.; E. F.) und sublimiert dann unter Verkohlung (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther; löslich in heißem Wasser und Alkohol (J., SCH.; C.). — Verbindet sich mit Salzsäure; die Verbindung zerfällt aber schon beim Stehen oder beim Lösen in siedendem Wasser in die Komponenten (C.). — Physiologische Wirkung: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 458.

Hippursäure-[β-brom-propylamid], [β-Brom-propyl]-hippuramid $C_{12}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Allyl-hippuramid mit einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 60° (DIELS, BECCARD, *B.* **39**, 4130). — Täfelchen (aus Essigester). F: 128° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, löslich in Aceton und Essigester.

Hippursäure-[β.γ-dibrom-propylamid], [β.γ-Dibrom-propyl]-hippuramid $C_{12}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Allyl-hippuramid und Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (D., B., *B.* **39**, 4131). — Nadeln (aus Aceton). F: 121° (korr.). Sehr leicht löslich in warmem Aceton, Alkohol und Essigester, löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther. — Gibt mit Natrium in siedendem Alkohol [β-Brom-allyl]-hippuramid.

Hippursäure-allylamid, Allyl-hippuramid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Hippursäure und Allylsenföl im Ölbade bei 130° (D., B., *B.* **39**, 4129). — Blättchen (aus Aceton). F: 138,5° (korr.). Sehr leicht löslich in warmem Aceton und Essigester, leicht in Alkohol und Methylalkohol, löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Bromwasserstoffsaures Salz. *B.* Beim Einleiten von HBr in eine Chloroformlösung von Allyl-hippuramid, ferner beim Behandeln von Allyl-hippuramid mit Eisessig-Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (D., B.). Krystalle (aus Essigester). F: 140°. Wird durch Wasser in HBr und Allyl-hippuramid gespalten.

Hippursäure-[β-brom-allylamid], [β-Brom-allyl]-hippuramid $C_{12}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CBr:CH_2$. *B.* Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-hippuramid durch Natriumäthylat in siedender alkoh. Lösung (D., B., *B.* **39**, 4132). — Tafeln (aus Alkohol.) F: 167° (korr.). Löslich in ca. 3 Tln. siedendem und in 15 Tln. kaltem Alkohol; schwer löslich in siedendem Wasser, kaum in Äther und Petroläther. — Wird in wäßr. Suspension durch Ozon bei 40—50° unter Bildung von Hippurylglycin (S. 237) gespalten.

Benzamino-hippurylamino-methan, N-Benzoyl-N'-hippuryl-methylendiamin $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen des Hippurazids (S. 247) mit Wasser auf dem Wasserbade (CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**. 530; vgl. C., *J. pr.* [2] **52**, 263). — Nadeln (aus Wasser). F: 234°; in der Wärme löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig; sehr wenig löslich in Äther und Benzol (C., *J. pr.* [2] **87**, 530). — Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (C., *J. pr.* [2] **87**, 531). Wird beim Erwärmen mit Säuren in Benzoesäure, Glycin, Formaldehyd und Ammoniak gespalten (C., *J. pr.* [2] **87**, 532).

N-Carbäthoxy-N'-hippuryl-methylendiamin $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-glycyl-glycin-azid (S. 240) durch Kochen mit Alkohol (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 80). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 200°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol und Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Benzoesäure, Glycin, Ammoniak, Formaldehyd, CO_2 und Alkohol.

N-Carbäthoxy-N'-hippuryl-äthylidendiamin $C_{14}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-glycyl-dl-alanin-azid (S. 241) durch Kochen mit Alkohol (CURTIUS, LAMBOTTE, *J. pr.* [2] **70**, 120). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°.

Hippursäure-ureid, Hippurylharnstoff $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben kleinen Mengen einer in Nadeln sublimierenden bei 189° schmelzenden Verbindung beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit Harnstoff auf 140—150° (CURTIUS,

B. **16**, 757). — Blätter. Schmilzt bei 216° unter Zersetzung. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Harnstoff und Hippursäure.

Benzoyl-glycyl-glycin, Hippurylaminoessigsäure, Hippurylglycin $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Ozon in die wäßr. Suspension von [β-Brom-allyl]-hippuramid bei 40—50° (DIELS, BECCARD, *B.* **39**, 4132). Aus Hippurylchlorid und Glycin in n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **38**, 614). Aus Hippurazid (S. 247) und Glycin in Gegenwart von Natronlauge (CURTIUS, *B.* **35**, 3227; C., WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 76). Neben Hippursäure und Benzoyl-pentaglycyl-glycin (vgl. C., BENRATH, *B.* **37**, 1280) beim Behandeln von Glycinsilber mit Benzoylchlorid (C., *J. pr.* [2] **26**, 172). Man schüttelt Glycinanhydrid (Bd. IV, S. 340) mit n-Natronlauge und behandelt die erhaltene Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **38**, 608). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser) (C., *J. pr.* [2] **26**, 183). F: 206,5° (korr.) (C., *J. pr.* [2] **26**, 183; C., W.), 208° (korr.) (E. F., *B.* **38**, 608). Unlöslich in kaltem Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol; schwer löslich in kaltem absol. Alkohol; in 30 %igem Alkohol leichter löslich als in Wasser (C., *J. pr.* [2] **26**, 183). — Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° unverändert (C., *J. pr.* [2] **26**, 183). Zerfällt beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 150° sowie beim vorsichtigen Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Glycin und Hippursäure (C., *J. pr.* [2] **26**, 183, 184). Löst sich in kalten konz. Mineralsäuren ohne Zersetzung; beim Kochen mit diesen tritt Spaltung in Benzoesäure und Glycin ein (C., *J. pr.* [2] **26**, 183, 184). Löst sich in kalten wäßr. Alkalien unter Bildung der entsprechenden Salze; beim Erwärmen mit etwas konzentrierteren Alkalilaugen werden Hippursäure und Glycin, beim längeren Digerieren oder Kochen Benzoesäure und Glycin gebildet (C., *J. pr.* [2] **26**, 184). Färbt FEHLINGsche Lösung nicht rotviolett (C., *B.* **35**, 3228). — $Cu(C_{11}H_{11}O_4N_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. *B.* Aus der wäßr.-ammoniakalischen Lösung von Hippurylglycin beim Versetzen mit Kupfernitrat (C., *J. pr.* [2] **26**, 191). Dunkelblaue Prismen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol. Verliert beim kurzen Erhitzen auf 110° das Krystallwasser und wird grün. — $AgC_{11}H_{11}O_4N_2$. *B.* Analog dem Kupfersalz (C., *J. pr.* [2] **26**, 188). Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser; läßt sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren. — $Ba(C_{11}H_{11}O_4N_2)_2 + 5 H_2O$. *B.* Man versetzt eine heiße wäßr. Lösung des Hippurylglycins mit Bariumcarbonat (C., *J. pr.* [2] **26**, 190). Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem absol. Alkohol. — $Zn(C_{11}H_{11}O_4N_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Beim Digerieren von wäßr. Hippurylglycinlösung mit frisch gefälltem Zinkcarbonat (C., *J. pr.* [2] **26**, 192). Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol oder Wasser. Wird bei kurzem Erhitzen auf 110° wasserfrei. — $TlC_{11}H_{11}O_4N_2$. *B.* Analog dem Kupfersalz (C., *J. pr.* [2] **26**, 189). Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

Benzoyl-glycyl-glycin-äthylester, Hippuryl-glycin-äthylester $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Hippurylglycins mit Äthyljodid in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (TH. CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 192) oder in siedendem Benzol (TH. C., WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 77). Beim Erwärmen von Hippurylglycin mit 1—2 %iger alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade (TH. C., W., *J. pr.* [2] **70**, 78). Aus Hippurylchlorid und überschüssigem Glycinäthylester in stark verd. äther. Lösung unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **38**, 614). Aus Hippurazid (S. 247) und Glycinäthylester in Äther (TH. C., H. CURTIUS, *J. pr.* [2] **70**, 194). — Täfelchen (aus Äther), Nadeln (aus Wasser). F: 117°; ziemlich löslich in kaltem Wasser und in Chloroform, leicht in Alkohol, schwerer in kaltem Äther (TH. C., *J. pr.* [2] **26**, 194).

Benzoyl-diglycyl-glykoloyl-glycyl-glycin-äthylester, Hippuryl-glycyl-glykoloyl-glycyl-glycin-äthylester $C_{19}H_{24}O_8N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1,5 g Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester (Syst. No. 3642) in alkoh. Lösung mit 1,5 g Hippurylglycin (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1382). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 204—205° (Braunfärbung). Unlöslich in Äther.

Benzoyl-glycyl-glycin-amid, Hippuryl-glycin-amid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man übergießt Hippuryl-glycin-äthylester mit konz. wäßr. Ammoniak und erwärmt gelinde (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 194). — Blätter. F: 202°. Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem absol. Alkohol. — Liefert mit kalter konz. Salzsäure eine in Blättchen krystallisierende Verbindung, die schon durch Wasser zerlegt wird.

Benzoyl-diglycyl-glycin, Hippuryl-glycyl-glycin $C_{13}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoyl-glycyl-glycin-azid (S. 240) und Glycin in Gegenwart von Natronlauge (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 81). Aus Hippurazid und salzsaurem Glycylglycin in alkal. Lösung (C., W., *J. pr.* [2] **70**, 82). — Blättchen (aus Wasser). F: 215—216°; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; in Alkohol weniger löslich als in Wasser, sehr wenig in siedendem Benzol oder siedendem

Chloroform, unlöslich in Äther (C., W.). Färbt FEHLINGsche Lösung rotviolett (C., *B.* **35**, 3228; C., W.). — $AgC_{13}H_{14}O_5N_3$. Blättchen (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser (C., W.).

Benzoyl-diglycyl-glycin-äthylester, Hippuryl-glycyl-glycin-äthylester $C_{15}H_{19}O_5N_3$ $= C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-diglycyl-glycin und verd. alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 83). Aus dem Silbersalz des Benzoyl-diglycyl-glycins und C_2H_5I in siedendem Benzol (C., W., *J. pr.* [2] **70**, 82). Man gibt PCl_5 zu einem Gemisch von Benzoyl-glycyl-glycin und Acetylchlorid bei 0° und tropft die Chloroformlösung des erhaltenen Chlorids in eine gekühlte äther. Lösung von überschüssigem Glycinäthylester (E. FISCHER, *B.* **38**, 614). Aus Hippurazid (S. 247) und Glycyl-glycin-äthylester in Chloroform (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 94). — Nadeln (aus Wasser). F: 173° (C., *B.* **35**, 3227; C., W.; E. F.).

Benzoyl-triglycyl-glycin, Hippuryl-diglycyl-glycin $C_{15}H_{18}O_6N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoyl-diglycyl-glycin-azid (S. 239) und einer alkal. Lösung von Glycin (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 84). Aus Benzoyl-glycyl-glycin-azid (S. 240) und salzsaurem Glycylglycin in Gegenwart von Natronlauge (C., W., *J. pr.* [2] **70**, 85). Beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit Glycin auf 190°, neben anderen Produkten (CURTIUS, BENRATH, *B.* **37**, 1283). Aus Triglycylglycin in wäßr. Natriumdicarbonatlösung und Benzoylchlorid (E. FISCHER, *B.* **37**, 2505). — Blättchen (aus Wasser). F: 235° (C., W.; E. F.), 233° (C., B.). Unlöslich in Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser (C., W.). Färbt FEHLINGsche Lösung violett (C., *B.* **35**, 3227; C., W.). — $AgC_{15}H_{17}O_6N_4$. Täfelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Ammoniak (C., W.).

Benzoyl-triglycyl-glycin-äthylester, Hippuryl-diglycyl-glycin-äthylester $C_{17}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzoyl-triglycyl-glycins und Äthyljodid in Benzol auf dem Wasserbade (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 85; C., BENRATH, *B.* **37**, 1284). Aus salzsaurem Triglycyl-glycin-äthylester und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumdicarbonat (C., *B.* **37**, 1298). — Blättchen (aus Wasser). F: 213° (C., *B.* **35**, 3227; C., W.). Sehr wenig löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (C., W.).

Benzoyl-tetraglycyl-glycin, Hippuryl-triglycyl-glycin $C_{17}H_{21}O_7N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoyl-triglycyl-glycin-azid (S. 239) und der äquivalenten Menge Glycin in alkal. Lösung (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 87). Bei gelindem Erwärmen einer alkal. Lösung von Benzoyl-diglycyl-glycin-azid (S. 239) mit salzsaurem Glycylglycin (C., LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 95). — Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 240° und schmilzt unter Zersetzung bei 246—252° (C., W.), bei 252—253° (C., L.). Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser (C., W.). — Gibt in feuchtem Zustand über Schwefelsäure im Vakuum eine hornähnliche Verbindung $C_{17}H_{23}O_8N_5$ (s. u.) (C., L.). — $AgC_{17}H_{20}O_7N_5$. Voluminöser Niederschlag. Sehr leicht löslich in Ammoniak, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_{17}H_{23}O_8N_5$. *B.* Aus feuchtem Benzoyl-tetraglycyl-glycin im Vakuum über Schwefelsäure (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 95). — Gelbliche hornähnliche Masse. Färbt sich bei 228° braun und schmilzt bei 242—243° unter Zersetzung. — Reagiert sauer; quillt mit FEHLINGscher Lösung violett auf. Aus der Lösung in siedendem Wasser scheidet sich Benzoyl-tetraglycyl-glycin aus.

Benzoyl-tetraglycyl-glycin-äthylester, Hippuryl-triglycyl-glycin-äthylester $C_{19}H_{25}O_7N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzoyl-tetraglycyl-glycins und Äthyljodid in Benzol auf dem Wasserbade (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 96). Aus Benzoyl-triglycyl-glycin-azid (S. 239) und Glycinäthylester in Chloroform (C., L.). Aus Benzoyl-diglycyl-glycin-azid (S. 239) und Glycyl-glycin-äthylester in Chloroform (C., L.). Aus Hippurazid (S. 247) in Chloroform und Triglycyl-glycin-äthylester (C., *B.* **37**, 1299). — Weiße Masse (aus Wasser). F: 256—257° (Zers.) (C.), 244—246° (C., L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln (C., L.).

Benzoyl-pentaglycyl-glycin, Hippuryl-tetraglycyl-glycin $C_{19}H_{24}O_8N_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben Hippurylglycin und Hippursäure beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Glycinsilber (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 172, 197; C., BENRATH, *B.* **37**, 1280). Durch Erhitzen von Hippursäureäthylester mit Glycin auf 190°, neben anderen Produkten (C., *B.* **16**, 756; **37**, 1281). Beim Zusammenschmelzen von Hippurylglycin mit Glycin (C., B., *B.* **37**, 1281). Aus Benzoyl-triglycyl-glycin-azid (S. 239) und salzsaurem Glycylglycin in alkal. Lösung (C., WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 88). — Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 250° und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 268° (C., W.), zwischen 280° und

285° (C., B.). Unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (C., W.). — Gibt beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 145—150° Hippursäure (C., *J. pr.* [2] **26**, 200). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in Benzoesäure und salzsaures Glycin (C., B.). Entwickelt beim Kochen mit konz. wäßr. Alkalien Ammoniak (C., *J. pr.* [2] **26**, 202). Färbt FEHLINGsche Lösung rotviolett (C., *B.* **35**, 3228). — $AgC_{19}H_{23}O_8N_6$. Niederschlag (C., B.).

Benzoyl-pentaglycyl-glycin-äthylester, Hippuryl-tetraglycyl-glycin-äthylester $C_{21}H_{28}O_8N_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzoyl-pentaglycyl-glycins und Äthyljodid in Benzol auf dem Wasserbade (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 100; C., BENRATH, *B.* **37**, 1282). Aus Benzoyl-triglycyl-glycin-azid (s. u.) und Glycyl-glycin-äthylester in Chloroform (C., L., *J. pr.* [2] **70**. 100). Aus Hippuryl-glycin-azid (S. 240) und Triglycyl-glycin-äthylester in Chloroform (C., L., *J. pr.* [2] **70**, **101**). — Weißes lockeres Pulver. F: 263° (Zers.) (C., B.), 258—263° (C., L.). Löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol oder indifferenten Lösungsmitteln (C., B.).

Benzoyl-hexaglycyl-glycin-äthylester, Hippuryl-pentaglycyl-glycin-äthylester $C_{23}H_{31}O_9N_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_6\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-diglycyl-glycin-azid (s. u.) in CCl_4 und Triglycyl-glycin-äthylester (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 101). — Rötliche Krystalle (aus Wasser). F: 274—277°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzoyl - tetraglycyl - glycin - hydrazid, Hippuryl - triglycyl - glycin - hydrazid $C_{17}H_{23}O_6N_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters des Benzoyl-tetraglycyl-glycins mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von absol. Alkohol auf dem Wasserbade (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 97). — Krystalle (aus Wasser). F: 268—269° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, sonst unlöslich. — $C_{17}H_{23}O_6N_7 + HCl$. Krystallpulver. Bräunt sich bei 220° und schmilzt bei ca. 252°; schwer löslich in kaltem Wasser, beim Erwärmen damit tritt Zersetzung ein.

Benzoyl-triglycyl-glycin-hydrazid, Hippuryl-diglycyl-glycin-hydrazid $C_{15}H_{20}O_5N_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters des Benzoyl-triglycyl-glycins mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 86). — Blättchen (aus Wasser). F: 268°. Unlöslich in Alkohol und den anderen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Benzoyl-triglycyl-glycin-azid, Hippuryl-diglycyl-glycin-azid $C_{15}H_{17}O_5N_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Benzoyl-triglycyl-glycin-hydrazid mit $NaNO_2$ und Essigsäure (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 87). — Gelbliche Krystalle. Schmilzt unscharf bei 245—258°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Natronlauge ohne Fluorescenz. — Verpufft beim Erhitzen.

Benzoyl-diglycyl-glycin-hydrazid, Hippuryl-glycyl-glycin-hydrazid $C_{13}H_{17}O_4N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester des Benzoyl-diglycyl-glycins und Hydrazinhydrat in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 83). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt zwischen 245° und 250° unter Zersetzung (C., *B.* **35**, 3227; C., W.). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Alkohol; schwer löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser (C., W.).

Benzaldehyd-[benzoyl-triglycyl-hydrazon], Benzaldehyd-[hippuryl-diglycyl-hydrazon] $C_{20}H_{21}O_4N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzoyl-diglycyl-glycin-hydrazid (s. u.) in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 94). — Blättchen (aus Alkohol). F: 264—265°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol.

Benzoyl-diglycyl-glycin-azid, Hippuryl-glycyl-glycin-azid $C_{13}H_{14}O_4N_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Benzoyl-diglycyl-glycin-hydrazid (s. o.) mit $NaNO_2$ und Essigsäure (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 84). — Nädelchen. Bräunt sich bei 228° und schmilzt bei ca. 236° (C., LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 89). Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Natronlauge (C., W.). Verpufft beim Erhitzen (C., W.).

Benzoyl-glycyl-glycin-hydrazid, Hippuryl-glycin-hydrazid $C_{11}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyl-glycyl-glycin-äthylester in Alkohol mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 78). Aus Glycinhydrazid und Hippurazid (S. 247) in Chloroform (C., LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 107). — Blättchen (aus Wasser). F: 227—230° (C., W.), 230° (C., L.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, reichlicher in heißem Wasser und in heißem Alkohol (C., W.).

Benzaldehyd - [benzoyl - diglycyl - hydrazon], Benzaldehyd - [hippuryl - glycyl-hydrazon] $C_{18}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Benzoyl-glycyl-glycin-hydrazid (S. 239) in Wasser (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 79). — Blättchen (aus Alkohol). F: 215—217°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol.

Benzoyl-glycyl-glycin-azid, Hippuryl-glycin-azid $C_{11}H_{11}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Benzoyl-glycyl-glycin-hydrazid durch $NaNO_2$ und Essigsäure (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 79). — Nädelchen. F: 109—110° (C., *B.* **35**, 3227; C., W.). Löslich in Alkohol, Äther und verd. Natronlauge; verpufft bei schnellem Erhitzen (C., W.).

Benzoyl-glycyl-dl-alanin, Hippuryl-dl-alanin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Hippurazid (S. 247) durch Schütteln mit einer wäßr.-alkal. Lösung von dl-Alanin (CURTIUS, LAMBOTTE, *J. pr.* [2] **70**, 114). — Nädelchen (aus Wasser). F: 202°. Löslich in heißem Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Ammoniumsalz. Nadeln. — Kupfersalz. Hellblaue Nadeln. — $AgC_{12}H_{13}O_4N_2$. Blättchen (aus Wasser).

Benzoyl - glycyl - dl - alanin - methylester, Hippuryl - dl - alanin - methylester $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Hippuryl-dl-alanin und 3—5%iger methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 117). — Nadeln (aus Wasser). F: 136°.

Benzoyl-glycyl-dl-alanin-äthylester, Hippuryl-dl-alanin-äthylester $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Hippuryl-dl-alanins und Äthyljodid in Benzol auf dem Wasserbade (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 116). Aus Hippuryl-dl-alanin und 3—5%iger alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade (C., L.). — Nadeln (aus Wasser). F: 124—126°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

Benzoyl - glycyl - dl - alanin - isoamylester, Hippuryl - dl - alanin - isoamylester $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Hippuryl-dl-alanin und 3—5%iger amylalkoholischer Salzsäure (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 117). — Blättchen (aus Wasser). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform.

Benzoyl-glycyl-dl-alanin-amid, Hippuryl-dl-alanin-amid $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die äther. Suspension des Hippuryl-dl-alanin-azids (S. 241) (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 120). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 195°.

N-Carbäthoxy-N'-[hippuryl-dl-alanyl]-äthylidendiamin $C_{17}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inaktivem Hippuryl-alanyl-alanin-azid (S. 241) und absol. Alkohol auf dem Wasserbade (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 126). — Blättchen (aus Alkohol). F: 203°.

N-Carbaminyl-N'-[hippuryl-dl-alanyl]-äthylidendiamin $C_{15}H_{21}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die Benzollösung des inaktiven Hippuryl-alanyl-alanin-azids (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 126). — Krystalle (aus Alkohol). F: 199°.

Inakt. Benzoyl-glycyl-alanyl-alanin, inakt. Hippuryl-alanyl-alanin $C_{15}H_{19}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine konz. wäßr.-alkal. Lösung von dl-Alanin allmählich mit Hippuryl-dl-alanin-azid (S. 241) (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 122). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 120° und 130°. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; löslich in heißem Alkohol unter teilweiser Esterbildung. — $AgC_{15}H_{18}O_5N_3$. Blättchen (aus Wasser).

Inakt. Benzoyl-glycyl-alanyl-alanin-methylester, inakt. Hippuryl-alanyl-alanin-methylester $C_{16}H_{21}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus inakt. Hippuryl-alanyl-alanin und 3—5%iger methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 123). — Nadeln (aus Wasser). F: 180—181°.

Inakt. Benzoyl-glycyl-alanyl-alanin-äthylester, inakt. Hippuryl-alanyl-alanin-äthylester $C_{17}H_{23}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. Hippuryl-alanyl-alanin und 3—5%iger alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 123). — Krystalle (aus Wasser). F: 174—175°. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in heißem Alkohol oder Chloroform, sonst unlöslich.

Inakt. Benzoyl - glycyl - alanyl - alanin - isoamylester, inakt. Hippuryl - alanyl-alanin-isoamylester $C_{20}H_{29}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus inakt. Hippuryl-alanyl-alanin und 3—5%iger amylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 124). — Blättchen (aus Wasser). F: 155°.

Inakt. Benzoyl-glycyl-dialanyl-alanin, inakt. Hippuryl-dialanyl-alanin $C_{18}H_{24}O_6N_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Hippuryl-alanyl-alanin-azid (s. u.) und einer wäßr.-alkal. Lösung von dl-Alanin (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 127). — Nädelchen (aus Wasser). F: 230°.

Inakt. Benzoyl-glycyl-alanyl-alanin-hydrazid, inakt. Hippuryl-alanyl-alanin-hydrazid $C_{15}H_{21}O_4N_5$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester des inakt. Hippuryl-alanyl-alanins und Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbade (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 124). — Nadeln (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 112). F: 213° (nach dem Trocknen im Vakuum). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Inakt. Benzaldehyd-[benzoyl-glycyl-dialanyl-hydrazon], inakt. Benzaldehyd-[hippuryl-dialanyl-hydrazon] $C_{22}H_{25}O_4N_5$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und inakt. Hippuryl-alanyl-alanin-hydrazid in Wasser (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 125). — Krystalle (aus Alkohol). F: 238°.

Inakt. Benzoyl-glycyl-alanyl-alanin-azid, inakt. Hippuryl-alanyl-alanin-azid $C_{15}H_{18}O_4N_6$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus inaktivem Hippuryl-alanyl-alanin-hydrazid mit $NaNO_2$ und Essigsäure (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 125). — F: 145° (Zers.). Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Benzol, leicht in Natronlauge. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Benzoyl-glycyl-dl-alanin-hydrazid, Hippuryl-dl-alanin-hydrazid $C_{12}H_{16}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Hippuryl-dl-alanin-äthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbade (C., L., *J. pr.* [2[**70**, 118). — Nadeln (aus Wasser). F: 187°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol; fast unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin.

Benzaldehyd-[benzoyl-glycyl-dl-alanyl-hydrazon], Benzaldehyd-[hippuryl-dl-alanyl-hydrazon] $C_{19}H_{20}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Hippuryl-dl-alanin-hydrazid beim Schütteln (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 119). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216°. Löslich in Alkohol, sonst unlöslich.

Benzoyl-glycyl-dl-alanin-azid, Hippuryl-dl-alanin-azid $C_{12}H_{13}O_3N_5$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Hippuryl-dl-alanin-hydrazid mit $NaNO_2$ und Essigsäure (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 119). — Krystallmasse. F: 101—102° (Zers.). Löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Äther; löslich in Natronlauge. Verpufft beim Erhitzen.

Inakt. β-[Benzoyl-glycyl-amino]-buttersäure, inakt. β-Hippurylamino-buttersäure $C_{13}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Hippursäureazid (S. 247) und einer sehr schwach natronalkalisch-wäßr. Lösung von β-Amino-buttersäure (Curtius, Gumlich, *J. pr.* [2] **70**, 205). — Nadelbüschel (aus siedendem Wasser). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol. — $NH_4C_{13}H_{15}O_4N_2$. Schuppen. — $AgC_{13}H_{15}O_4N_2$. Nadeln (aus Wasser).

Inakt. β-[Benzoyl-glycyl-amino]-buttersäure-methylester, inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-methylester $C_{14}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus inakt. β-Hippurylamino-buttersäure beim Kochen mit etwa 3% Salzsäure enthaltendem Methylalkohol (Curtius, Gumlich, *J. pr.* [2] **70**, 206). — Nadeln (aus Wasser). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

Inakt. β-[Benzoyl-glycyl-amino]-buttersäure-äthylester, inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-äthylester $C_{15}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. β-Hippurylamino-buttersäure beim Kochen mit etwa 3% Salzsäure enthaltendem Äthylalkohol (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 207). — Nadelbüschel (aus Wasser). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, sehr wenig in Benzol, Äther und Eisessig.

Inakt. β-[Benzoyl-glycyl-amino]-buttersäure-amid, inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-amid $C_{13}H_{17}O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-azid (S. 242) in Benzol durch NH_3 (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 213). — Blättchen (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser und heißem Alkohol.

Inakt. β-{[β-(Benzoyl-glycyl-amino)-butyryl]-amino}-buttersäure, inakt. β-[(β-Hippurylamino-butyryl)-amino]-buttersäure $C_{17}H_{23}O_5N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-azid und einer schwach natronalkalischen wäßr. Lösung von β-Amino-buttersäure bei 60—70° (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 219). — Blättchen (aus Wasser). F: 147°. Leicht löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Äther. — $NH_4C_{17}H_{22}O_5N_3$. Weiße Krystallmasse. — $AgC_{17}H_{22}O_5N_3$. Nadeln (aus Wasser).

Inakt. β-{[β-(Benzoyl-glycyl-amino)-butyryl]-amino}-buttersäure-äthylester, inakt. β-[(β-Hippurylamino-butyryl)-amino]-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{27}O_5N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. β-[(β-Hippurylamino-butyryl)-amino]-buttersäure beim Kochen mit etwa 3% Salzsäure enthaltendem Alkohol (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 220). — Blättchen. F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

Inakt. β-{[β-(Benzoyl-glycyl-amino)-butyryl]-amino}-buttersäure-hydrazid, inakt. β-[(β-Hippurylamino-butyryl)-amino]-buttersäure-hydrazid $C_{17}H_{25}O_4N_5$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus einer absol.-alkoh. Lösung des Äthylesters (s. o.) und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 221). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. — $C_{17}H_{25}O_4N_5$ + HCl. Flockige Masse (aus absol. Alkohol). F: 194° (Aufschäumen).

Inakt. β-{[β-(Benzoyl-glycyl-amino)-butyryl]-amino}-buttersäure-azid, inakt. β-[(β-Hippurylamino-butyryl)-amino]-buttersäure-azid $C_{17}H_{22}O_4N_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des Hydrazids (s. o.) und $NaNO_2$ in Wasser (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 222). — Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei 78°. Löslich in Äther und Benzol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Inakt. β-[Benzoyl-glycyl-amino]-buttersäure-hydrazid, inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-hydrazid $C_{13}H_{18}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester der inakt. β-Hippurylamino-buttersäure und Hydrazinhydrat in siedendem absol. Alkohol (CURTIUS, GUMLICH. *J. pr.* [2] **70**, 207). — Nadelbüschel (aus Wasser). F: 188°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, reichlicher beim Erwärmen; sehr wenig in Äther und Benzol. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLINGsche Lösung in der Wärme. — $C_{13}H_{18}O_3N_4$ + HCl. F: 188° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 211).

Inakt. Aceton-[β-(benzoyl-glycyl-amino)-butyryl-hydrazon], inakt. Aceton-[β-hippurylamino-butyryl-hydrazon] $C_{16}H_{22}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-hydrazid beim Kochen mit Aceton (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 209). — Blättchen (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

Inakt. Benzaldehyd-[β-(benzoyl-glycyl-amino)-butyryl-hydrazon], inakt. Benzaldehyd-[β-hippurylamino-butyryl-hydrazon] $C_{20}H_{22}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und β-Hippurylamino-buttersäure-hydrazid in Wasser (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 208). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, sehr wenig löslich in kaltem, reichlicher in heißem Alkohol.

Inakt. Salicylaldehyd-[β-(benzoyl-glycyl-amino)-butyryl-hydrazon], inakt. Salicylaldehyd-[β-hippurylamino-butyryl-hydrazon] $C_{20}H_{22}O_4N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und dem inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-hydrazid in Wasser (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 209). — Blättchen (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Inakt. Acetessigsäure-äthylester-[β-(benzoyl-glycyl-amino)-butyryl-hydrazon], inakt. Acetessigsäure-äthylester-[β-hippurylamino-butyryl-hydrazon] $C_{19}H_{26}O_5N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt inaktives β-Hippurylamino-buttersäure-hydrazid 8 Tage lang mit Acetessigester stehen (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 210). — Krystalle (aus absol. Alkohol durch Wasser). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

Inakt. N.N'-Bis-[β-(benzoyl-glycyl-amino)-butyryl]-hydrazin, inakt. N.N'-Bis-[β-hippurylamino-butyryl]-hydrazin $C_{26}H_{32}O_6N_6$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Man trägt eine alkoh. Jodlösung in die siedende alkoh. Lösung des inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-hydrazids und kocht (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 210). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). Bräunt sich bei ca. 255°, schmilzt bei 264° und zersetzt sich einige Grade höher. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Essigsäure. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Inakt. β-[Benzoyl-glycyl-amino]-buttersäure-azid, inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-azid $C_{13}H_{15}O_3N_5$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des inakt. β-Hippurylamino-buttersäure-hydrazids und $NaNO_2$ in Wasser (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 212). — Pulver (aus Benzol); zersetzt sich bei 73°. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Äther.

γ-[Benzoyl-glycyl-amino]-buttersäure, γ-Hippurylamino-buttersäure $C_{13}H_{16}O_4N_2$ $= C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hippursäureazid und der natronalkalischen wäßr. Lösung von γ-Amino-buttersäure (CURTIUS, MÜLLER, *J. pr.* [2] **70**, 225). — Nadeln (aus Wasser). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol. — $NH_4C_{13}H_{15}O_4N_2$. Krystalle. F: 161—162°. — $AgC_{13}H_{15}O_4N_2$. Krystalle (aus Wasser).

γ-[Benzoyl-glycyl-amino]-buttersäure-äthylester, γ-Hippurylamino-buttersäure-äthylester $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Hippurylamino-buttersäure beim Kochen mit etwa 3% Salzsäure enthaltendem absol. Alkohol (C., M., *J. pr.* [2] **70**, 226). — Nädelchen (aus Wasser). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, sehr wenig in Äther und Benzol.

γ-[Benzoyl-glycyl-amino]-buttersäure-hydrazid, γ-Hippurylamino-buttersäure-hydrazid $C_{13}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters der γ-Hippurylamino-buttersäure mit Hydrazinhydrat (C., M., *J. pr.* [2] **70**, 226). — Täfelchen. F: 165—167° (Zers.).

Benzoyl-glycyl-dl-isoserin, Hippuryl-dl-isoserin $C_{12}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, KOELKER, *A.* **340**, 180. — *B.* Aus Hippursäureazid und α-Oxy-β-amino-propionsäure in natronalkalischer Lösung bei 60° (CURTIUS, GUMLICH, *J. pr.* [2] **70**, 202). — Nadeln (aus Wasser). F: 176°; leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Eisessig (C., G.). — Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht kein Stickstoff (E. F., K.). — $NH_4C_{12}H_{13}O_5N_2$. Warzen (C., G.). — $AgC_{12}H_{13}O_5N_2$ (C., G.).

Benzoyl-glycyl-dl-isoserin-äthylester, Hippuryl-dl-isoserin-äthylester $C_{14}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Hippuryl-dl-isoserins und C_2H_5I in siedendem Benzol (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 203). — Nadeln (aus absol. Alkohol durch Ligroin). F: 96°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Benzoyl-glycyl-dl-asparaginsäure, Hippuryl-dl-asparaginsäure $C_{13}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hippursäureazid und Asparaginsäure in Gegenwart von Natronlauge (TH. CURTIUS, H. CURTIUS, *J. pr.* [2] **70**, 168). — Prismen (aus warmem Wasser). F: 191°. Unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(NH_4)_2C_{13}H_{12}O_6N_2$. Flockiger Niederschlag. F: 168—170°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in kaltem Wasser. — $CuC_{13}H_{12}O_6N_2 + 3H_2O$. Blätterige blaue Aggregate, die beim Trocknen im Exsiccator undurchsichtig und grün werden. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Ag_2C_{13}H_{12}O_6N_2$. Kügelchen. Zersetzt sich bei 205°. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $BaC_{13}H_{12}O_6N_2$. Pulver (aus heißem Wasser durch Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und anderen Lösungsmitteln. Verändert sich nicht bis 260°.

Benzoyl-glycyl-dl-asparaginsäure-dimethylester, Hippuryl-dl-asparaginsäure-dimethylester $C_{15}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hippuryl-dl-asparaginsäure beim Kochen mit 4% Salzsäure enthaltendem Methylalkohol (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 173). Aus hippuryl-dl-asparaginsaurem Silber und Methyljodid in siedendem absol. Alkohol (TH. C., H. C.). — F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Benzoyl-glycyl-dl-asparaginsäure-diäthylester, Hippuryl-dl-asparaginsäure-diäthylester $C_{17}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hippuryl-dl-asparaginsäure beim Kochen mit 3—4% Salzsäure enthaltendem Äthylalkohol (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 171). Aus Hippurazid und dl-Asparaginsäure-äthylester in Äther (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 172). — Pulver. F: 92°. Sehr wenig löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Benzoyl-glycyl-dl-asparaginsäure-diamid, Hippuryl-dl-asparaginsäure-diamid $C_{13}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Hippuryl-dl-asparaginsäure-diazid durch Ammoniak (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 179). — Blättchen (aus Alkohol). F: 223° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol.

Benzoyl-glycyl-dl-asparagyl-bis-[glycin-äthylester], Hippuryl-dl-asparagyl-bis-[glycin-äthylester] $C_{21}H_{28}O_8N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester und Hippuryl-dl-asparaginsäure-diazid in Äther (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 193). — F: 195°. Löslich in heißem Alkohol und Wasser.

Inakt. Benzoyl-glycyl-asparagyl-diasparaginsäure, inakt. Hippuryl-asparagyl-diasparaginsäure $C_{21}H_{24}O_{12}N_4$ = C_6H_5·CO·NH·CH_2·CO·NH·CH[CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CO_2H]·CH_2·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CO_2H. *B.* Beim Erwärmen des Kondensationsproduktes aus Hippuryl-dl-asparaginsäure-diazid und Asparaginsäurediäthylester mit $Ba(OH)_2$ und Wasser (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 184). — Durchscheinende glänzende Masse. Färbt sich unterhalb 80° gelb und schmilzt gegen 100° unter Zersetzung. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und anderen indifferenten Lösungsmitteln. — $Ag_4C_{21}H_{20}O_{12}N_4$. Niederschlag. Zersetzt sich bei 173°. Leicht löslich in Wasser, löslich in HNO_3 und in NH_3. — $Ba_2C_{21}H_{20}O_{12}N_4$. Verändert sich bei 260° nicht. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln. — $Pb_2C_{21}H_{20}O_{12}N_4$. Pulver. Schwer löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Inakt. Benzoyl-glycyl-asparagyl-bis-[asparaginsäure-dihydrazid], inakt. Hippuryl-asparagyl-bis-[asparaginsäure-dihydrazid] $C_{21}H_{32}O_8N_{12}$ = C_6H_5·CO·NH·CH_2·CO·NH·CH[CO·NH·CH(CO·NH·NH_2)·CH_2·CO·NH·NH_2]·CH_2·CO·NH·CH(CO·NH·NH_2)·CH_2·CO·NH·NH_2. *B.* Man löst das Kondensationsprodukt aus Hippuryl-dl-asparaginsäure-diazid und Asparaginsäurediäthylester in warmem absol. Alkohol und gibt Hydrazinhydrat hinzu (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 189). — Pulver (aus Wasser durch Alkohol). Schmilzt nach vorangegangenem Sintern bei 176° unter Gelbfärbung und Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, leicht in kaltem Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_8N_{12}$ =
C_6H_5·CO·NH·CH_2·CO·NH·CH · CO·NH·CH(CO·N_3)·CH_2·CO·NH
CH_2·CO·NH·CH(CO·N_3)·CH_2·CO·NH (?). *B.* Aus Hippuryl-asparagyl-bis-[asparaginsäure-dihydrazid] in verd. Salzsäure und konz. wäßr. $NaNO_2$-Lösung (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 190). — Flocken. Unlöslich in Äther, leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Verpufft beim Erhitzen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

Verbindung $C_{33}H_{34}O_8N_8$ =
C_6H_5·CO·NH·CH_2·CO·NH·CH · CO·NH·CH(CO·NH·C_6H_5)·CH_2·CO·NH
CH_2·CO·NH·CH(CO·NH·C_6H_5)·CH_2·CO·NH (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{21}H_{22}O_8N_{12}$ (s. o.) und Anilin in Äther (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 191). — Zersetzt sich gegen 147°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Alkohol und Wasser.

Verbindung $C_{29}H_{42}O_{12}N_{16}$ =
H_2N·NH·CO·CH_2·CH(CO·NH·NH_2)·NH·CO
C_6H_5 · CO·NH·CH_2·CO·NH·CH ·CO·NH·CH·CH_2·CO·NH
CH_2·CO·NH·CH·CH_2·CO·NH (?). *B.* Man kondensiert Aspa-
H_2N·NH·CO·CH_2·CH(CO·NH·NH_2)·NH·CO
raginsäurediäthylester mit Hippuryl-asparagyl-bis-[asparaginsäuredihydrazid] und behandelt das Reaktionsprodukt in alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 192). — Sintert gegen 151°, schmilzt bei 175° unter Dunkelfärbung. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{57}H_{58}O_{12}N_{16}$ =
C_6H_5·CH: N·NH·CO·CH_2·CH(CO·NH·N:CH·C_6H_5)·NH·CO
C_6H_5·CO·NH·CH_2·CO·NH·CH ·CO·NH·CH·CH_2·CO·NH
CH_2·CO·NH·CH·CH_2·CO·NH (?). *B.* Aus
C_6H_5·CH:N·NH · CO·CH_2·CH(CO·NH·N: CH·C_6H_5)·NH·CO
Benzaldehyd und der Verbindung $C_{29}H_{42}O_{12}N_{16}$ (s. o.) in Wasser (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 193). — Pulver. Sintert von 175° an, schmilzt sehr unscharf bei ca. 190° unter Zersetzung.

Inakt. Benzoyl-glycyl-asparagyl-bis-[asparaginsäure-bis-benzalhydrazid], inakt. Hippuryl-asparagyl-bis-[asparaginsäure-bis-benzalhydrazid] $C_{49}H_{48}O_8N_{12}$ = C_6H_5·CO·NH·CH_2·CO·NH·CH[CO·NH·CH·(CO·NH·N:CH·C_6H_5)·CH_2·CO·NH·N:CH·C_6H_5]·CH_2·CO·NH·CH(CO·NH·N:CH·C_6H_5)·CH_2·CO·NH·N:CH·C_6H_5. *B.* Aus Benzaldehyd und Hippuryl-asparagyl-bis-[asparaginsäure-dihydrazid] (s. o.) in Wasser (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 190). — Flocken. Beginnt bei 150° zu sintern und schmilzt dann unscharf unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther.

Benzoyl-glycyl-dl-asparaginsäure-dihydrazid, Hippuryl-dl-asparaginsäure-dihydrazid $C_{13}H_{18}O_4N_6$ = C_6H_5·CO·NH·CH_2·CO·NH·CH(CO·NH·NH_2)·CH_2·CO·NH·NH_2. *B.* Aus Hydrazinhydrat und Hippuryl-dl-asparaginsäure-dimethylester in siedendem absol. Alkohol (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 174). — Scheidet sich bei sofortigem Abkühlen der heißen wäßr. Lösung wasserfrei, bei langsamem Abkühlen mit 1 Mol. Krystallwasser ab.

F: 213,5°. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{18}O_4N_6 + 2HCl$. Krystallbrei. Zersetzt sich bei 125°. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Benzoyl-glycyl-dl-asparaginsäure-bis-isopropylidenhydrazid, Hippuryl-dl-asparaginsäure-bis-isopropylidenhydrazid $C_{19}H_{26}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Hippuryl-dl-asparaginsäure-dihydrazid beim Kochen mit Aceton (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**. 176). — F: 183° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

Benzoyl-glycyl-dl-asparaginsäure-bis-benzalhydrazid, Hippuryl-dl-asparaginsäure-bis-benzalhydrazid $C_{27}H_{26}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Hippuryl-dl-asparaginsäure-dihydrazid in Wasser (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 175). — F: 204°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Benzoyl-glycyl-dl-asparaginsäure-bis-salicylalhydrazid, Hippuryl-dl-asparaginsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{27}H_{26}O_6N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und einer Lösung von Hippuryl-dl-asparaginsäure-dihydrazid in Wasser in Gegenwart von Salzsäure (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 175). — Rötlicher Niederschlag. F: 209°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Benzoyl-glycyl-dl-asparaginsäure-diazid, Hippuryl-dl-asparaginsäure-diazid $C_{13}H_{12}O_4N_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot N_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Hippuryl-dl-asparaginsäure-dihydrazid in verd. Salzsäure durch $NaNO_2$ unter Kühlung (TH. C., H. C., *J. pr.* [2] **70**, 177). — Flocken. Schmilzt bei ungefähr 76°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe. — Verpufft beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

[β-Hippurylamino-propyl]-carbamidsäure-methylester $C_{14}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Hippurylamino-buttersäure-azid und siedendem wasserfreiem Methylalkohol (C., GUMLICH, *J. pr.* [2] **70**, 214). — Nädelchen (aus Benzol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

[β-Hippurylamino-propyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{15}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Hippurylamino-buttersäure-azid und siedendem absol. Alkohol (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 215). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151°. Etwas weniger löslich als die vorhergehende Verbindung. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110° in Benzoesäure, Glykokoll, Propylendiamin, CO_2 und Alkohol.

[β-Hippurylamino-propyl]-carbamidsäure-benzylester $C_{20}H_{23}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Hippurylamino-buttersäure-azid und Benzylalkohol auf dem Wasserbade (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 218). — Nadeln (aus Benzol). F: 152—153°. Etwas schwerer löslich als die beiden vorhergehenden Verbindungen.

N.N'-Bis-[β-hippurylamino-propyl]-harnstoff $C_{25}H_{32}O_5N_6 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Kochen des β-Hippurylamino-buttersäureazids mit Wasser (C., G., *J. pr.* [2] **70**, 214). — Nadeln (aus Wasser). F: 157°. Löslich in Eisessig, fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

α.β-Bis-[carbäthoxy-amino]-α-hippurylamino-äthan $C_{17}H_{24}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hippuryl-dl-asparaginsäure-diazid und siedendem absol. Alkohol (TH. CURTIUS, H. CURTIUS, *J. pr.* [2] **70**, 178). — F: 214°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Aminoacetaldehyd.

N-Glycyl-hippursäureamid, Benzoyl-diglycinamid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem salzsauren Diglycinamid (Bd. IV, S. 344) durch Benzoylchlorid in $NaHCO_3$-haltiger wäßr. Lösung (BERGELL, FEIGL, *H.* **54**, 273). — Mikrokrystallinische Aggregate (aus Alkohol). F: 231°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Methylalkohol, kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Petroläther. — Wird durch verd. Natronlauge in Hippursäure, Glycin und NH_3 zerlegt.

Hippursäurenitril $C_9H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Aminoacetonitril, Benzoylchlorid und Natronlauge bei 0° (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 190). — *Darst.* Man löst 10 g schwefelsaures Aminoacetonitril in 50 ccm Wasser, gibt 14 g Benzoylchlorid in 50 ccm Benzol hinzu und versetzt unter Schütteln und Kühlen mit Natronlauge bis zur alkal. Reaktion (K., HAACK, *B.* **36**, 1646). — Blättchen (aus Alkohol). F: 144°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin (K.). — Liefert mit alkoh. Salzsäure Hippursäureäthylester (K.).

Hippursäurehydrazid, Hippurylhydrazin $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Neben wenig N.N'-Dihippuryl-hydrazin (S. 247) beim Eintröpfeln von 163 g Hippursäureäthylester, gelöst in 300 g heißem Alkohol, in 40 g warmes Hydrazinhydrat; man erwärmt noch 1 Stde. auf dem Wasserbade, wäscht nach 12 Stdn. erst mit Alkohol, dann mit Äther und krystallisiert aus heißem Wasser um (CURTIUS, *B.* **23**, 3030; *J. pr.* [2] **52**, 243). Neben wenig N.N'-Dihippuryl-hydrazin beim Kochen von 100 g Hippursäureamid mit 30 g Hydrazinhydrat und 300 g Wasser bis zur Lösung (C., *J. pr.* [2] **52**, 244). Aus 1 Mol.-Gew. Hippursäureazid und 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat, gelöst in Äther (C., *J. pr.* [2] **52**, 245). Neben Glykolsäurehydrazid aus 1 Mol.-Gew. Hippuryl-glykolsäure-äthylester und 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (C., *J. pr.* [2] **52**, 245). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162,5° (C., *B.* **23**, 3030). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol und heißem Wasser, schwer in siedendem Äther (C., *B.* **23**, 3030). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (C., *B.* **23**, 3030). Wird durch salpetrige Säure in Hippursäureazid verwandelt (C., *B.* **23**, 3031; *J. pr.* [2] **52**. 252). Beim Erhitzen mit Hippursäureäthylester entsteht N.N'-Dihippuryl-hydrazin (C., *J. pr.* [2] **52**, 251). — $C_9H_{11}O_2N_3 + HCl$. Prismen (C., *J. pr.* [2] **52**, 246). — $2C_9H_{11}O_2N_3 + PtCl_4$. Nädelchen (C., *J. pr.* [2] **52**, 246).

Benzaldehyd-hippurylhydrazon, Benzal-hippuryl-hydrazin $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Hippurylhydrazin mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *B.* **23**, 3030; *J. pr.* [2] **52**, 246). — Blätter (aus Alkohol). F: 182°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

Zimtaldehyd-hippurylhydrazon, Cinnamal-hippuryl-hydrazin $C_{18}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hippurylhydrazin beim Schütteln mit Zimtaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 247). — Prismen. F: 201,5°.

Benzochinon-(1.4)-mono-hippurylhydrazon $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_4:O$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Chinon und salzsaurem Hippurylhydrazin in wäßr. Lösung (BORSCHE, OCKINGA, *A.* **340**, 95). — Rotgelbes Krystallpulver (aus Aceton). Zersetzt sich bei 170°.

Benzochinon-(1.4)-oxim-hippurylhydrazon $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$. *B.* Aus Chinonoxim und salzsaurem Hippurylhydrazin in verd. Alkohol (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 191). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 219° (Zers.).

Toluchinon-hippurylhydrazon-(4)[1] $C_{16}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_3(CH_3):O$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Toluchinon und salzsaurem Hippurylhydrazin in wäßr. Lösung (BORSCHE, OCKINGA, *A.* **340**, 96). — Hellgelbe Kryställchen (aus Aceton). F: 169—170°.

Toluchinon-oxim-(1)-hippurylhydrazon-(4)[1] $C_{16}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_3(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(1) und salzsaurem Hippurylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 192). — Bräunliche Schuppen. F: 212° (Zers.).

Toluchinon-oxim-(4)-hippurylhydrazon-(1)[1] $C_{16}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_3(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(4) und salzsaurem Hippurylhydrazin in verd. Alkohol (B., K., *A.* **343**, 191). — Bräunliches Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 209°.

Thymochinon-oxim-(1)-hippurylhydrazon-(4)[2] $C_{19}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot OH$. *B.* Aus Thymochinon-oxim-(1) und salzsaurem Hippurylhydrazin in verd. Alkohol beim Kochen (B., K., *A.* **343**, 192). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 240°.

Thymochinon-hippurylhydrazon-(1)[2] $C_{19}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus Thymochinon und salzsaurem Hippurylhydrazin in verd. Alkohol (BORSCHE, OCKINGA, *A.* **340**, 96). — Gelbe Nädelchen (aus Aceton). F: ca. 200° (Zers.).

---

[1]) Bezifferung des Toluchinons s. Bd. VII, S. 645.

[2]) Bezifferung des Thymochinons s. Bd. VII, S. 662.

Naphthochinon-(1.2)-hippurylhydrazon-(2) $C_{19}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6:O$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2) und salzsaurem Hippurylhydrazin (B., O., *A.* **340**, 97). — Orangerote Nädelchen (aus Aceton). F: 180—181°.

Naphthochinon-(1.4)-mono-hippurylhydrazon $C_{19}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6:O$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Naphthochinon-(1.4) und salzsaurem Hippurylhydrazin in verd. Alkohol (B., O., *A.* **340**, 97). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol oder Aceton). F: 229°.

Naphthochinon-(1.4)-oxim-hippurylhydrazon $C_{19}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot OH$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim und Hippurylhydrazin in absol. Alkohol (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 193). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: ca. 260°.

N-Acetyl-N'-hippuryl-hydrazin $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Hippurazid und Acethydrazid in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 247). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt mit verd. Schwefelsäure in Essigsäure und Hippurylhydrazin.

N.N'-Dihippuryl-hydrazin $C_{18}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Hippurylhydrazin (S. 246) aus Hippursäureäthylester, gelöst in heißem Alkohol, und Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 251). Neben Hippurylhydrazin beim Kochen von Hippursäureamid mit Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung (C., *J. pr.* [2] **52**, 244). Bei längerem Erhitzen von Hippurylhydrazin mit Hippursäureäthylester (C., *J. pr.* [2] **52**, 251). — Schüppchen (aus heißem Eisessig). F: 268—269°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, Alkohol und Äther; löslich in Alkalien.

Hippursäureazid, Hippurazid $C_9H_8O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Man löst 60 g Hippurylhydrazin und 28 g $NaNO_2$ in 4 Liter warmem Wasser, versetzt die Lösung nach dem Abkühlen mit 100 g Eisessig und läßt $^1/_2$ Stde. stehen; das ausgeschiedene Produkt wird mit eiskaltem Wasser gewaschen (CURTIUS, *B.* **23**, 3031; *J. pr.* [2] **52**, 252). — Nadeln (aus Benzol oder Äther). Schmeckt brennend; der Staub reizt zum Niesen (C., *J. pr.* [2] **52**, 253). F: 98°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther und kaltem Benzol, unlöslich in Wasser (C., *B.* **23**, 3031; *J. pr.* [2] **52**, 253). — Hippurazid gibt beim Erhitzen für sich sowie beim Kochen mit wasserfreiem Benzol unter Entwicklung von Stickstoff Hippenylisocyanat $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N:CO$ (S. 209) (C., *J. pr.* [2] **52**, 264; **87**, 518). Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Stickstoff, Stickstoffwasserstoffsäure, stickstoffwasserstoffsaurem Ammonium, Kohlensäure, Formaldehyd, Benzoesäure, Benzamid, saurem hippursaurem Ammonium, Dihippenylharnstoff $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$ (S. 209), Benzamino-hippurylamino-methan $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 236) und Methylendiamin (nachgewiesen in Form von Bis-benzamino-methan, S. 208) (C., *J. pr.* [2] **52**, 262; **87**, 529). Einw. von Halogenen auf Hippurazid: C., *J. pr.* [2] **52**, 269; **87**, 521. Hippurazid gibt in absol. Äther mit trocknem Chlorwasserstoff Hippenylcarbamidsäure-chlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COCl$ (S. 208) (C., *J. pr.* [2] **52**, 270; **87**, 521). Hippurazid ist in verd. Mineralsäuren unlöslich; beim Kochen mit diesen wird Hippursäure gebildet (C., *B.* **23**, 3031; *J. pr.* [2] **52**, 254, 256). Löst sich in verd. Alkalien mit vorübergehender blauer und gelber Fluorescenz und zerfällt dabei in Hippursäure und Stickstoffwasserstoffsäure (C., *J. pr.* [2] **52**, 253, 254). Gibt mit NH_3 in Äther Hippuramid und stickstoffwasserstoffsaures Ammonium (C., *J. pr.* [2] **52**, 256). Wird von Hydrazinhydrat in Hippurhydrazid übergeführt (C., *J. pr.* [2] **52**, 245). Hippurazid löst sich in frisch destilliertem Äthyljodid in der Wärme unverändert und geht bei längerem Kochen mit diesem in Hippenylisocyanat über; feuchtes Hippurazid gibt beim Kochen mit einem Überschuß von Äthyljodid Hippenyl-carbamidsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 208) (C., *J. pr.* [2] **52**, 268; **87**, 523). Beim Kochen mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Hippenylcarbamidsäureester $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2R$ (S. 208) (C., *J. pr.* [2] **52**, 265). Einw. von Aldehyden auf Hippurazid: C., *J. pr.* [2] **52**, 270; **87**, 525. Hippurazid gibt mit Anilin in Äther Hippursäureanilid (C., *J. pr.* [2] **52**, 257). Liefert mit Glycin in alkal. Lösung Benzoyl-glycyl-glycin (S. 237) (C., *B.* **35**, 3236; C., WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 76, 82). Mit einer natronalkalischen Lösung von α-Oxy-β-amino-propionsäure erhält man Hippuryl-isoserin $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (S. 243) (C., GUMLICH, *J. pr.* [2] **70**, 202; E. FISCHER, KOELKER, *A.* **340**, 180). Hippurazid gibt in äther. Lösung mit Phenylhydrazin Hippursäure-phenylhydrazid (C., *J. pr.* [2] **52**, 248).

N-Methyl-benzaminoessigsäure, N-Methyl-hippursäure, Benzoylsarkosin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Sarkosin mit 2 Tln. Benzoesäureanhydrid (PAULMANN, *Ar.* **232**, 631). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und

Äther (P.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1180,9 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **53**, 353). — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Blaugrüne Krystalle (P.). — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Flockiger Niederschlag (P.).

g) Kuppelungsprodukte aus Benzamid und weiteren acyclischen Oxy-carbonsäuren.

Rechtsdrehende α-Benzamino-propionsäure, Benzoyl-d-alanin $C_{10}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Spaltung der racemischen Verbindung (s. u.) mit Brucin (E. FISCHER, *B.* **32**, 2458). — F: 150—151° (korr.) (E. F.), 152—154° (unkorr.) (SKRAUP, HECKEL, *M.* **26**, 1357). $[\alpha]_D^{20}$ in wäßr.-alkal. Lösung: + 37,13° (11,199 g Lösung enthalten 1,0312 g Benzoyl-d-alanin und die für 1 Mol. berechnete Menge KOH) (E. F.). — Wird durch Salzsäure in Benzoesäure und d-Alanin gespalten (E. F.). — Strychninsalz s. Syst. No. 4793.

Linksdrehende α-Benzamino-propionsäure, Benzoyl-l-alanin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der racemischen Verbindung (s. u.) mit Brucin (E. FISCHER, *B.* **32**, 2455). — Platten (aus Wasser). F: 150—151° (korr.). Löslich in 85 Tln. Wasser von 20°. $[\alpha]_D^{20}$ in 0,99%iger wäßr. Lösung: —3,3°; in wäßr.-alkal. Lösung: — 37,3° (15,145 g Lösung enthalten 1,5 g Benzoyl-l-alanin und die für 1 Mol. berechnete Menge KOH). — Wird durch Salzsäure in Benzoesäure und l-Alanin gespalten. — Silbersalz. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

Inakt. α-Benzamino-propionsäure, Benzoyl-dl-alanin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{=}N \\ O \cdot CO \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_3$ (Syst. No. 4279) durch Einw. von Wasser (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2521). Aus dl-Alanin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BAUM, *H.* **9**, 467). — *Darst.* Man löst 3 g dl-Alanin in 30 ccm Wasser, fügt 22 g gepulvertes $NaHCO_3$ hinzu und trägt unter Schütteln 14,5 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen ein (E. FISCHER, *B.* **32**, 2454). — Blättchen (aus Äther). F: 165—166° (korr.) (BA.; E. F.). Löslich in 250 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (BRENZINGER, *H.* **16**, 579). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1168,3 Cal., bei konstantem Druck: 1168,7 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **53**, 353). — Gibt mit Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon (M., STR.). Gibt mit Thionylchlorid Benzoyl-dl-alanylchlorid (M., STR.). — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (BR.).

Benzoyl-dl-alanin-methylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanylchlorid und Methylalkohol (MAX, *A.* **369**, 277). — Stäbchen (aus Ligroin). F: 80,5—81,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Petroläther.

Benzoyl-dl-alanin-äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanin mit Alkohol und HCl (BRENZINGER, *H.* **16**, 580). Aus Benzoyl-dl-alanylchlorid und Alkohol (MAX, *A.* **369**, 278). Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon und Alkohol (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2521). — Nadeln (aus Wasser). F: 76—77° (BR.). Siedet nicht unzersetzt oberhalb 270° (BR.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (BR.).

Benzoyl-dl-alanin-phenylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Benzoyl-dl-alanin mit 5 g Phenol und 6—8 g $POCl_3$ auf 100° (WEISS, *H.* **20**, 423). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 133°. Schwer löslich in CS_2 und Petroläther. Beim Kochen mit $POCl_3$ entsteht die Anhydroverbindung $C_{16}H_{13}O_2N$ (s. u.), beim Erhitzen mit PCl_5 der α-Chlor-α-benzamino-propionsäure-phenylester.

Anhydro-[benzoyl-dl-alanin-phenylester] $C_{16}H_{13}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{=}N{-}C \cdot CH_3 \\ O{\text{——}}C \cdot O \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 Tl. Benzoyl-dl-alanin-phenylester mit 7 Tln. $POCl_3$; man gießt in Wasser und destilliert das mit verd. Natronlauge gewaschene Produkt im Dampfstrom (WEISS, *H.* **20**, 424). — Tafeln (aus Alkohol). F: 41—42°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. — Beständig gegen Natronlauge.

Benzoyl-dl-alanylchlorid $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Man schüttelt Benzoyl-dl-alanin in Acetylchlorid mit PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur (MAX, *A.* **369**, 276). Aus Benzoyl-dl-alanin durch Thionylchlorid (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2522). Durch Addition von HCl an 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon in Äther (MO., ST., *B.* **42**, 2521). — Blättchen. F: 130° (MAX). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Acetylchlorid und Benzol, schwer löslich in absol. Äther, unlöslich in Petroläther (MAX). — Ist sehr empfindlich gegen Wasser (MO., ST.). Gibt mit Alkohol Benzoyl-dl-alanin-äthylester (MO., ST.).

Benzoyl-dl-alanin-amid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanin-äthylester und konz. wäßr. Ammoniak (BRENZINGER, *H.* **16**, 581). Aus

Benzoyl-dl-alanylchlorid und äther. NH_3 (MAX, *A.* **369**, 278). Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon und Ammoniak (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2521). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sechsseitige Tafeln (aus heißem Wasser). F: 226—227° (B.), 233—234° (korr.) (MAX). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (B.).

Benzoyl-dl-alanyl-glycin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanin-azid und einer schwach alkal. konz. wäßr. Lösung von Glycin (CURTIUS, V. D. LINDEN, *J. pr.* [2] **70**, 151). Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon und Glycin in alkal. Lösung (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2522). — Nädelchen (aus Wasser). F: 166° (C., V. D. L.; vgl. M., STR.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, weniger in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Äther (C., V. D. L.). — $Cu(C_{12}H_{13}O_4N_2)_2$. Hellblauer Niederschlag (C., V. D. L.). — $AgC_{12}H_{13}O_4N_2$. Nädelchen (aus Wasser) (C., V. D. L.).

Benzoyl-dl-alanyl-glycin-äthylester $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanyl-glycin und ca. 3%iger alkoh. Salzsäure bei 50° (CURTIUS, V. D. L., *J. pr.* [2] **70**, 153). — Nadeln (aus Wasser). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther.

Benzoyl-dl-alanyl-glycyl-glycin $C_{14}H_{17}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanyl-glycin-azid und einer alkal. Lösung von Glycin oder aus Benzoyl-dl-alanin-azid und einer alkal. Lösung von salzsaurem Glycylglycin (C., V. D. L., *J. pr.* [2] **70**, 156, 157). — Nadeln (aus Wasser). F: 204—205° (Braunfärbung). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser und Alkohol. — Gibt mit FEHLINGscher Lösung die Biuretreaktion. — $AgC_{14}H_{16}O_5N_3$. Krystallpulver (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem.

Benzoyl-dl-alanyl-glycin-hydrazid $C_{12}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanyl-glycin-äthylester und Hydrazinhydrat in Äther-Alkohol (C., V. D. L., *J. pr.* [2] **70**, 154). — Nadeln. F: 161—162°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aceton-[benzoyl-dl-alanyl-glycyl-hydrazon] $C_{15}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanyl-glycin-hydrazid und siedendem Aceton (C., V. D. L., *J. pr.* [2] **70**, 155). — Nadeln (aus Aceton). F: 177°.

Benzaldehyd-[benzoyl-dl-alanyl-glycyl-hydrazon] $C_{19}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Benzoyl-dl-alanyl-glycin-hydrazid in Wasser (C., V. D. L., *J. pr.* [2] **70**, 154). — Nadeln (aus heißem Alkohol durch warmes Wasser). F: 226°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Benzoyl-dl-alanyl-glycin-azid $C_{12}H_{13}O_3N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanyl-glycin-hydrazid in Wasser, 25%iger Salpetersäure und $NaNO_2$ (C., V. D. L., *J. pr.* [2] **70**, 155). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 84°, verpufft bei raschem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt. Leicht löslich in verd. Alkalien; leicht löslich in absol. Alkohol, weniger in Äther, unlöslich in Wasser.

Höherschmelzendes inakt. Benzoyl-alanyl-alanin $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Alanylalanin (Bd. IV, S. 400) oder Alaninanhydrid (Syst. No. 3587), Benzoylchlorid und Natronlauge (E. FISCHER, KAUTZSCH, *B.* **38**, 2378). — Nadeln (aus Wasser). F: 203—204° (korr.). Löslich in ca. 50 Tln. heißem Wasser; die wäßr. Lösung reagiert sauer. — $Cu(C_{13}H_{15}O_4N_2)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol mit grüner Farbe, sehr wenig in Wasser; auf Zusatz von Natronlauge entsteht eine kornblumenblaue Lösung.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem höherschmelzenden inaktiven Benzoyl-alanyl-alanin, absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (E. F., K., *B.* **38**, 2379). — Nadeln (aus Wasser). F: 114—116° (korr.).

Niedrigerschmelzendes inakt. Benzoyl-alanyl-alanin $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanin-azid und einer wäßr.-alkal. Lösung von dl-Alanin (CURTIUS, V. D. LINDEN, *J. pr.* [2] **70**, 148). Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}N \\ O\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$ und dl-Alanin in alkal. Lösung (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2522). — Nadeln (aus Wasser). F: 170—171° (C., V. D. L.), 168—169° (unscharf) (M., STR.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, weniger in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (C., v. d. L.).

Äthylester $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man schüttelt 1—3%ige alkoh. Salzsäure mit niedriger schmelzendem inaktivem Benzoyl-alanyl-alanin oder man stellt aus diesem das Silbersalz dar und behandelt es mit Äthyljodid in siedendem Alkohol (CURTIUS, V. D. LINDEN, *J. pr.* [2] **70**, 149, 150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, weniger in Äther.

Hydrazid $C_{13}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester (S. 249) und Hydrazinhydrat in Äther-Alkohol (C., v. D. L., *J. pr.* [2] 70, 151). — Nädelchen. F: 184—185°.

Benzalhydrazid $C_{20}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N: CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid (s. o.) und Benzaldehyd in Wasser (C., v. D. L., *J. pr.* [2] 70, 151). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 230° (Braunfärbung).

α-[Benzoyl-dl-alanyl-amino]-isobuttersäure $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon und α-Amino-isobuttersäure in wäßr., schwach alkal. Lösung (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2522). — Blättchen (aus Wasser). F: 199°. — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid 4.4-Dimethyl-2-[α-benzamino-äthyl]-oxazolon $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C{=}N{\diagdown}$ / $O\cdot CO{\diagup}C(CH_3)_2$ (Syst. No. 4383).

α-[Benzoyl-dl-alanyl-amino]-isobuttersäure-amid $C_{14}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf 4.4-Dimethyl-2-[α-benzamino-äthyl]-oxazolon (M., ST., *B.* 42, 2522). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 209°.

In alkoholischer Lösung linksdrehendes Benzoyl-alanin-nitril $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem d-weinsauren Salz des in schwefelsaurer Lösung linksdrehenden Alaninnitrils (Bd. IV, S. 387) durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN (DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 1196). — Nadeln. F: 123,5°. $[\alpha]_D^{15}$: —55,84° (0,981 g gelöst in 20 ccm Alkohol von D: 0,817). — Liefert beim Verseifen mit Barytwasser racemisches Benzoylalanin.

In alkoholischer Lösung rechtsdrehendes Benzoyl-alanin-nitril $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem d-weinsauren Salz des in schwefelsaurer Lösung rechtsdrehenden Alaninnitrils (Bd. IV, S. 387) durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN (D., *Bl.* [3] 29, 1196). — Ein teilweise racemisiertes Präparat hatte: F: 115—120°, $[\alpha]_D^{15}$: +41,3° (0,981 g gelöst in 20 ccm Alkohol von D: 0,817).

Benzoyl-dl-alanin-nitril $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dl-Alaninnitril und Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Benzol auf dem Wasserbade (D., *Bl.* [3] 29, 1193). — Blättchen. F: 108°. Schwer löslich in Äther, ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Benzoyl-dl-alanin-hydrazid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanin-äthylester in Äther und Hydrazinhydrat bei Gegenwart von wenig absol. Alkohol (CURTIUS, v. D. LINDEN, *J. pr.* [2] 70, 142). — Nadeln (aus einem auf 70° erwärmten Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 2 Tln. Wasser). F: 105—107°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol und Äther. — **Hydrochlorid.** Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aceton-[benzoyl-dl-alanyl-hydrazon] $C_{13}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Aceton und Benzoyl-dl-alanin-hydrazid in Wasser (C., v. D. L., *J. pr.* [2] 70, 144). — Nädelchen (aus Wasser). Enthält wahrscheinlich Krystallwasser, schmilzt bei ca. 75—80°, wird bei weiterem Erhitzen fest und schmilzt schließlich bei ca. 151°; die im Exsiccator über H_2SO_4 entwässerte Substanz krystallisiert aus Aceton in Nadeln, die scharf bei 157,5° schmelzen.

Benzaldehyd-[benzoyl-dl-alanyl-hydrazon] $C_{17}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Benzoyl-dl-alanin-hydrazid in Wasser (C., v. D. L., *J. pr.* [2] 70, 143). — Nädelchen. F: 194°. Leicht löslich in heißem absol. Alkohol, schwerer in verd. Alkohol, unlöslich in Wasser.

Inakt. N.N'-Bis-[benzoyl-alanyl]-hydrazin $C_{20}H_{22}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Aus Benzoyl-dl-alanin-hydrazid in Alkohol durch Jod oder (neben Benzoyl-dl-alanin-azid) in Wasser durch $NaNO_2$ und verd. Essigsäure (C., v. D. L., *J. pr.* [2] 70, 145, 147, 148). — Nädelchen (aus heißem verd. Alkohol). F: 262°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Benzoyl-dl-alanin-azid $C_{10}H_{10}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Man trägt eine wäßr. Lösung von Benzoyl-dl-alanin-hydrazid und Natriumnitrit in Essigsäure bei höchstens 0° ein (C., v. D. L., *J. pr.* [2] 70, 145). — Krystallpulver (aus kaltem absol. Alkohol). F: 54°. Zersetzt sich und verpufft bei weiterem Erhitzen. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, löslich in verd. Natronlauge unter vorübergehender blaugelber Fluorescenz.

β-Benzamino-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-propionsäure, 20%iger Natronlauge und Benzoylchlorid (HOLM, *Ar.* 242, 611). — Säulen (aus Wasser). F: 120°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem

Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Aceton. — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln. F: 240°.

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α-Benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von inaktiver α-Benzamino-buttersäure (s. u.) mittels Morphins (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* 33, 2390). — Krystalle (aus Wasser). F: 120—121° (korr.). 1 Tl. löst sich in 93 Tln. Wasser von 20°. $[\alpha]_D^{20}$: +30,7° (14,3061 g wäßr. Lösung enthalten 1,1 g Säure und die äquimolekulare Menge NaOH). — Morphinsalz s. Syst. No. 4784.

In alkalischer Lösung linksdrehende α-Benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der Racemverbindung (s. u.) mittels Brucins (E. F., M., *B.* 33, 2392). — Krystalle (aus Wasser). F: 120—121° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: — 31,8° (13,803 g wäßr. Lösung enthalten 1 g Säure und die äquimolekulare Menge NaOH). — Brucinsalz s. Syst. No. 4792.

Inakt. α-Benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-buttersäure und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonatlösung unter allmählichem Zusatz von 33 %iger Natronlauge (E. F., M., *B.* 33, 2388). — Krystalle (aus Wasser). F: 145—146° (korr.). 1 Tl. löst sich in 225 Tln. Wasser von 20°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther.

Inakt. β-Benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-buttersäure und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonatlösung unter allmählichem Zusatz von 33 %iger Natronlauge (E. FISCHER, ROEDER, *B.* 34, 3755 Anm.). — Nadeln (aus Wasser). F: 155° (korr.).

α-Benzamino-isobuttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei sehr langsamer (24 Stdn.) Zugabe von Benzoylchlorid zu einer konz. kalten wäßr. Lösung von α-Amino-isobuttersäure und $KHCO_3$ (MOHR, GEIS, *B.* 41, 798; *J. pr.* [2] 81, 57). — Prismen, Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). Erweicht bei 195° und schmilzt bei 198°. 1 g löst sich in 28 ccm siedendem Wasser. — Mit Thionylchlorid entsteht das Chlorid (s. u.), mit Essigsäureanhydrid 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon (Syst. No. 4279). — $Cu(C_{11}H_{12}O_3N)_2$. Grüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

α-Benzamino-isobuttersäure-methylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Methylalkohol (M., G., *J. pr.* [2] 81, 70). — Nadeln (aus Wasser). F: 124°.

α-Benzamino-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) mit absol. Alkohol (M., G., *J. pr.* [2] 81, 69). — Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 117° und schmilzt bei 123°. 1 g löst sich in 65 ccm siedendem, 0,3 g in 65 ccm kaltem Wasser.

α-Benzamino-isobuttersäure-chlorid $C_{11}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Benzamino-isobuttersäure mit 4 Mol.-Gew. Thionylchlorid bei 40° (M., G., *J. pr.* [2] 81, 68). Aus 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff, zuletzt bei 80° (M., G.). — Weißes Pulver. Erweicht bei 140—145° und schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 148—150°. — Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

α-Benzamino-isobuttersäure-amid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon und alkoh. Ammoniak (M., G., *B.* 41, 799; *J. pr.* [2] 81, 61). — Blättchen (aus Wasser). Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 195° und schmilzt bei 201°. 1 g ist löslich in ca. 200 ccm kaltem Wasser, in 8,7 ccm siedendem absol. Alkohol; schwer löslich in siedendem Äther, etwas löslich in siedendem Chloroform, unlöslich in siedendem Ligroin, CS_2, CCl_4. — Liefert mit Natronlauge 5-Oxo-4.4-dimethyl-2-phenyl-imidazol-dihydrid-(4.5) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{=\!=}N \\ NH \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3568).

[α-Benzamino-isobutyryl]-glycin $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon und Glycin beim Erhitzen bis 170° (M., G., *J. pr.* [2] 81, 71). — Nadeln, Prismen und Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 191° (nach vorherigem Erweichen). 1 g löst sich in ca. 13,8 ccm siedendem Wasser, beim Erkalten krystallisieren etwa 0,77 g wieder aus. Löslich in Alkali und Alkalicarbonat.

α-Benzamino-isobuttersäure-nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem α-Amino-isobuttersäure-nitril, Benzoylchlorid und $NaHCO_3$ (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* 39, 1188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168,5° (korr.); unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol.

Inakt. α-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Benzoylieren des α-Amino-n-valeriansäure-äthylesters in Gegenwart von

Natriumdicarbonat und Kochen des öligen Produktes mit verd. Kalilauge (SLIMMER, *B.* **35**, 404). — F: 152,5°.

Inakt. γ.δ-Dibrom-α-benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{13}O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzamino-allylessigsäure (S. 255) und Brom in Chloroform (SÖRENSEN, *B.* **41**, 3389). — Öl. — Spaltet leicht Bromwasserstoff ab unter Bildung einer Verbindung $CH_2Br\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2643).

Inakt. γ-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von γ-Amino-valeriansäure, gelöst in wenig Wasser, mit Benzoylchlorid und Alkali (SENFTER, TAFEL, *B.* **27**, 2313). — Verfilzte Krystalle. F: 132°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Wasser.

δ-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von N-Benzoyl-piperidin mit Kaliumpermanganat in Wasser (SCHOTTEN, *B.* **17**, 2545; E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 2989 Anm. 1). Aus äquimolekularen Mengen δ-Amino-valeriansäure, Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2239). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105,1° (H. SALKOWSKI, *B.* **31**, 780), 106—107° (WALLACH, *A.* **312**, 180); mitunter findet schon bei ca. 94° mehr oder minder vollständige Schmelzung statt (W.; SAL). — Zerfällt beim Destillieren in Benzoesäure und Piperidon (Syst. No. 3179) (SCH., *B.* **21**, 2239). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid N-Benzoyl-piperidon (Syst. No. 3179) (SCH., *B.* **21**, 2239). — $Ba(C_{12}H_{14}O_3N)_2$. Leicht löslich in Wasser (SCH., *B.* **21**, 2239).

Inakt. α-Benzamino-methyläthylessigsäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Benzoylieren des α-Amino-methyläthylessigsäure-äthylesters mit Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat und Verseifen des Produktes (SLIMMER, *B.* **35**, 407). — Krystalle (aus Wasser). F: 198—199° (korr.). Löslich in ca. 300 Tln. siedendem Wasser; schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

β-Benzamino-isovaleriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Blättchen (aus Wasser). F: 141,5°; löslich in ca. 70 Tln. siedendem Wasser, ziemlich löslich in Äther, kaum in Ligroin (SLIMMER, *B.* **35**, 409).

Inakt. α-Benzamino-isovaleriansäure, Benzoyl-dl-valin $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf dl-Valin bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (SLIMMER, *B.* **35**, 402). — Blättchen. F: 132,5° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, sehr wenig in Wasser; fast unlöslich in Ligroin.

Benzamino-trimethylessigsäure, Benzamino-pivalinsäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Aminopivalinsäure (Bd. IV, S. 432), Benzoylchlorid und $NaHCO_3$ (KOHN, SCHMIDT, *M.* **28**, 1059). — Nädelchen (aus Wasser). F: 149—151°.

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α-Benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Findet sich in den Mutterlaugen, aus welchen das Cinchoninsalz der linksdrehenden Verbindung (s. u.) auskrystallisiert ist (E. FISCHER, HAGENBACH, *B.* **34**, 3766). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 53°. Geht bei 100° in eine wasserfreie amorphe Masse über. Die wasserhaltige Verbindung zeigt in alkal. Lösung $[\alpha]_D^{20}$: +21,4° (p = 8,21 %).

In alkalischer Lösung linksdrehende α-Benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Cinchoninsalz krystallisiert innerhalb 15—20 Stdn. aus, wenn man 5 Tle. der inaktiven α-Benzamino-n-capronsäure mit 6,25 Tln. Cinchonin in 750 Tln. siedendem Wasser löst; zur Spaltung des Salzes erwärmt man 10 g desselben mit 250 ccm Wasser und 40 ccm n-Kalilauge ½ Stde.; nach dem Erkalten filtriert man vom Cinchonin ab und versetzt mit 50 ccm n-Salzsäure (E. FISCHER, HAGENBACH, *B.* **34**, 3764). — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). F: 53°. Sehr leicht löslich in Alkohol; ziemlich leicht in Äther, sehr wenig in Ligroin; 1 Tl. löst sich in ca. 80 Tln. siedendem Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: —21,9° (in alkal. Lösung; p = 8,88 %).

Inakt. α-Benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Amino-n-capronsäure, Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat (E. FISCHER, *B.* **33**, 2382). — Sechsseitige Blättchen (aus Äther + Ligroin oder aus heißem Wasser). F: 134° (korr.).

Inakt. δ-Benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 32—35 g $KMnO_4$, gelöst in 450 g Wasser, in 10 g in 450 g Wasser suspendiertes N-Benzoyl-pipecolin (BUNZEL, *B.* **22**, 1054). — Nadeln (aus Wasser). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Destillation Benzoesäure und 6-Oxo-2-methyl-piperidin. — $AgC_{13}H_{16}O_3N$. Krystallwarzen. — $Zn(C_{13}H_{16}O_3N)_2 + H_2O$. Flache Nadeln. F: 212—213°.

ε-Benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt ε-Benzamino-n-capronsäure-nitril (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, verdünnt die erkaltete Lösung mit Wasser und erhitzt dann auf 120—130° (GABRIEL, *B.* **42**, 558 Anm. 1, 1250). Aus (rohem) ε-Benzamino-n-capronsäure-nitril mit siedender wäßr.-alkoh. Kalilauge (v. BRAUN, *B.* **42**, 841). — Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 79° (v. B.), 79—80° (G.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in warmem Essigester, schwer in Benzol und Ligroin (G.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, selbst im Vakuum, in Benzoesäure und die Verbindung $HN\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CO$ (?) (Syst. No. 3179) (v. B.). Gibt mit Phosphor und Brom α-Brom-ε-benzamino-n-capronsäure (v. B.). — $AgC_{13}H_{16}O_3N$. Undeutlich krystallinisch (aus Wasser) (G.).

ε-Benzamino-n-capronsäure-nitril $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 176) oder N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid (GABRIEL, *B.* **42**, 1250) mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol. — Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 95°; sehr leicht löslich in Alkohol; leicht in heißem Wasser, sehr wenig in Äther, unlöslich in Ligroin (v. B., ST.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Säuren unter Druck (v. B., *B.* **42**, 841) zu ε-Amino-n-capronsäure verseift (v. B., ST.). Durch Reduktion und Verseifung entsteht Hexamethylendiamin (v. B., ST.). Durch Erhitzen mit PCl_5 und Destillation des Reaktionsproduktes entsteht ε-Chlor-n-capronsäure-nitril und Benzonitril (v. B., ST.).

α-Brom-ε-benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{16}O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-Benzamino-n-capronsäure mit Brom und Phosphor, zuerst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **42**, 842). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 166°; sehr leicht löslich in warmem, mäßig in kaltem Alkohol (v. B.). — Gibt mit NH_3 α-Amino-ε-benzamino-n-capronsäure (v. B.). Gibt mit $CaCO_3$ in heißer wäßr.-alkoh. Lösung α-Oxy-ε-benzamino-n-capronsäure (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4888).

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α-Benzamino-isobutylessigsäure, Benzoyl-l-leucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von l-Leucin mit Benzoesäure im geschlossenen Rohr auf 200° (DESTREM, *Bl.* [2] **30**, 481). Durch Spaltung von Benzoyl-dl-leucin mittels Cinchonins; Reinigung in Form des Chinidinsalzes (Syst. No. 3538) (E. FISCHER, *B.* **33**, 2377). — Schmelzpunkt der krystallätherhaltigen Substanz: 60°, der getrockneten Substanz: 105—107° (korr.) (E. F.). $[\alpha]_D^{20}$: +6,59° (11,9082 g wäßr. Lösung enthalten 1,0463 g Benzoyl-l-leucin und 6 ccm n-Kalilauge) (E. F.). — Durch Kochen mit Salzsäure entsteht l-Leucin (E. F.).

In alkalischer Lösung linksdrehende α-Benzamino-isobutylessigsäure, Benzoyl-d-leucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von Benzoyl-dl-leucin mittels Cinchonins (E. FISCHER, *B.* **33**, 2375). — Derbe Prismen mit $^1/_2$ Mol. Krystalläther (aus Äther + Ligroin). F: ca. 60° (unscharf). Krystallisiert aus siedendem Wasser in wasserfreien dicken Prismen vom Schmelzpunkt 105—107° (korr.). 1 Tl. der bei 105—107° schmelzenden Verbindung löst sich in ca. 120 Tln. siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —6,39° (11,7305 g wäßr. Lösung enthalten 0,9924 g Benzoyl-d-leucin und 6 ccm n-Kalilauge). — Durch Kochen mit Salzsäure entsteht d-Leucin. — Cinchoninsalz s. Syst. No. 3513.

Inakt. α-Benzamino-isobutylessigsäure, Benzoyl-dl-leucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *Darst.* In eine Lösung von 20 g dl-Leucin in 153 ccm n-Natronlauge und 400 ccm Wasser, die mit 76 g Natriumdicarbonat versetzt ist, werden innerhalb 4 Stdn. unter heftigem Schütteln 64 g Benzoylchlorid eingetragen (E. FISCHER, *B.* **33**, 2373). Aus l-Leucin durch Einw. von überschüssigem Benzoylchlorid in 12%iger Natronlauge (A. SCHULTZE, *H.* **29**, 470; E. F., *B.* **33**, 2379). — Nadeln oder Blättchen. F: 135—140° (SCH.), 137—141° (korr.) (E. F.). 1 Tl. löst sich in 690 Tln. Wasser bei 19° (SCH.) und in ca. 200 Tln. siedendem Wasser (E. F.). Löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform, wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin (SCH.). — $AgC_{13}H_{16}O_3N$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (SCH.). — $Zn(C_{13}H_{16}O_3N)_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (SCH.). — $Pb(C_{13}H_{16}O_3N)_2$. Blättchen oder Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (SCH.).

Benzoyl-dl-leucin-methylester $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-dl-leucylchlorid und Methylalkohol (MAX, *A.* **369**, 279). — Krystalle (aus 60 Tln. siedendem Ligroin). F: 95—96° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, schwer in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Benzoyl-dl-leucin-äthylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Leucin-äthylester und überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 968 Anm.). — Krystalle (aus Petroläther + absol. Alkohol). F: 79° (B., L.), 73—75° (MAX, *A.* **369**, 280). Kp_{15}: 211° (B., L.).

Anhydrid des Benzoyl-l-leucins $C_{26}H_{32}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Anhydrid des

l-Leucins (Bd. IV, S. 442) beim Erhitzen von Eiweißleucin mit Benzoylchlorid auf 100°; man wäscht die Masse mit warmem Wasser und kocht dann mit Alkohol aus, der nur das Anhydrid $C_{26}H_{32}O_5N_2$ auflöst (DESTREM, *C. r.* **86**, 485; *Bl.* [2] **30**, 561). — Gelb, amorph. F: 85°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Wird von kochendem Wasser in Benzoesäure und das Anhydrid des l-Leucins gespalten.

Benzoyl-dl-leucylchlorid $C_{13}H_{16}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot COCl$. *B.* Man schüttelt Benzoyl-dl-leucin mit Acetylchlorid und PCl_5 (MAX, *A.* **369**, 279). — Nädelchen (aus Acetylchlorid). Zersetzt sich zwischen 80° und 90°. Löslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Acetylchlorid, sehr leicht in Chloroform.

Benzoyl-dl-leucin-amid $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyl-dl-leucylchlorid und äther. Ammoniak (MAX, *A.* **369**, 280). — Sechsseitige Tafeln (aus 60 Tln. heißem Ligroin oder 100—120 Tln. heißem Wasser). F: 171° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester.

Benzoyl-dl-leucyl-glycin $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Benzoylchlorid (E. FISCHER, BRUNNER, *A.* **340**, 148). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

Inakt. Benzoyl-leucyl-alanyl-glycin A $C_{18}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-alanyl-glycin A (Bd. IV, S. 450) und Benzoylchlorid (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 136). — Krystallisiert aus siedendem Wasser in langen, vierseitigen Tafeln und Blättchen mit $1H_2O$. Wird bei 110° wasserfrei. F: 194,5—195,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser und Essigester, schwer in Äther und Petroläther.

Inakt. Benzoyl-leucyl-alanyl-glycin B $C_{18}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-alanyl-glycin B (Bd. IV, S. 450) und Benzoylchlorid (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 137). — Nadeln (aus Wasser). F: 209—210° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Essigester, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Petroläther.

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α-Benzamino-β-methyl-n-valeriansäure, Benzoyl-d-isoleucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)(C_2H_5)] \cdot CO_2H$. *B.* Man neutralisiert d-Isoleucin mit Natronlauge, gibt zu der Lösung Natriumdicarbonat und langsam Benzoylchlorid in kleinen Portionen; zur Trennung von der mitentstehenden Benzoesäure ist Behandlung mit kaltem Benzol am zweckmäßigsten (F. EHRLICH, *B.* **37**, 1828). — Nädelchen und Stäbchen (aus Wasser). Sintert bei 114°, schmilzt bei 116—117°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, leicht in warmem Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +26,36° (1,4612 g Benzoyl-d-isoleucin und 9 ccm n-Natronlauge in 19,6544 g wäßr. Lösung).

In alkalischer Lösung linksdrehende α-Benzamino-β-methyl-n-valeriansäure, Benzoyl-l-isoleucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)(C_2H_5)] \cdot CO_2H$. *B.* Man neutralisiert l-Isoleucin mit Natronlauge, versetzt dann mit Natriumdicarbonat und gibt langsam Benzoylchlorid in kleinen Portionen zu (LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 606). — Nadeln (aus Benzol). F: 118° (im Quecksilberbad). Unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{5}$: —26,03° (in 7,04%iger Lösung in $n/_2$-Natronlauge).

Inakt. α-Benzamino-β-methyl-n-valeriansäure, Benzoyl-dl-isoleucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)(C_2H_5)] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (s. u.) mittels alkoh. Kalilauge (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **141**, 117; *Bl.* [3] **35**, 968). — Erweicht bei 115° und schmilzt bei 118°.

Benzoyl-dl-isoleucin-äthylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)(C_2H_5)] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von dl-Isoleucin-äthylester mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **141**, 116; *Bl.* [3] **35**, 967). — Krystalle (aus Ligroin). F: 52°. Kp_{19}: 213—214°. — Wird durch alkoh. Kalilauge zu Benzoyl-dl-isoleucin verseift.

δ-Benzamino-n-caprylsäure (Benzoylhomoconiinsäure) $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Homoconiinsäure (Bd. IV, S. 462) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAUM, *B.* **19**, 502). Durch Oxydation von Benzoylconiin (Syst. No. 3043) mit $KMnO_4$ (SCHOTTEN, BAUM, *B.* **17**, 2549). — *Darst.* Man verteilt 10 g Benzoylconiin in 1 Liter Wasser, trägt allmählich 32—35 g $KMnO_4$, gelöst in der 10-fachen Menge Wasser, ein und erwärmt das Gemisch 2—3 Tage lang durch Einleiten von Wasserdampf (B.). Man schüttelt die filtrierte Lösung mit Äther aus, säuert dann mit verd. Schwefelsäure an und extrahiert mit Essigester; die in den Essigester übergegangene Säure kocht man mit absol. Äther aus und krystallisiert sie aus Essigester oder Wasser um (SCH., B.). — Nadeln (aus Wasser). F: 142—143°; sehr wenig löslich in absol. Äther und in siedendem Wasser, ziemlich reichlich in heißem Essigester und noch leichter in Alkohol (SCH., B.). —

Bei langem Kochen mit Wasser wird etwas Benzoesäure abgespalten (SCH., B.). Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170° in Benzoesäure und Homoconiinsäure gespalten (B.). — $Cu(C_{15}H_{20}O_3N)_2$. Blauer Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (B.). — $AgC_{15}H_{20}O_3N$ (bei 105°). Amorpher Niederschlag (SCH., B.).

δ-Benzamino-n-caprylsäure-äthylester $C_{17}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 95°; fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Essigester (BAUM, *B.* **19**, 501).

ι-Benzamino-caprinsäure $C_{17}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_8\cdot CO_2H$. Krystallwarzen (aus mäßig verd. Alkohol). F: 97° (BLAISE, HOUILLON, *C. r.* **143**, 362).

x-Benzamino-caprinsäure $C_{17}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_8H_{15}(CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BLAISE, HOUILLON, *C. r.* **143**, 362. — *B.* Man erhitzt salzsaures Dekamethylendiamin, behandelt das entstandene Basengemisch mit Benzoylchlorid und oxydiert das entstandene Benzoylderivat $C_{17}H_{25}ON$ (s. Syst. No. 3046) mit $KMnO_4$ (KRAFFT, *B.* **39**, 2195). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 74°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und konz. Mineralsäuren (K.). — Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in Benzoesäure und das Lactam $C_{10}H_{19}ON$ (Syst. No. 3179) (K.). — $Ba(C_{17}H_{24}O_3N)_2$. Krystallinischer Niederschlag (K.).

ε-Benzamino-β.ζ-dimethyl-n-caprylsäure $C_{17}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. Hydrochlorid der ε-Amino-β.ζ-dimethyl-caprylsäure in Wasser, versetzt mit 2 Mol.-Gew. NaOH und schüttelt mit Benzoylchlorid (WALLACH, *A.* **312**, 198). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 127° bis 128°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Inakt. **α-Benzamino-allylessigsäure** $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Benzoylierung der α-Amino-allylessigsäure in alkal. Lösung (SÖRENSEN, *B.* **41**, 3388). — Blättchen (aus Benzol). F: 107—107,5° (MAQUENNEscher Block). — Aus der inaktiven Säure läßt sich in Form des Brucinsalzes die linksdrehende und in Form des Chinidinsalzes die rechtsdrehende Komponente gewinnen.

α-Benzamino-β-isopropyl-acrylsäure $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C[:CH\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Benzimino-isobutylessigsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$ S. 261.

Inakt. **β-Oxy-α-benzamino-propionsäure, N-Benzoyl-dl-serin** $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Serin in ausgeprägt alkal. Lösung (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 297; *C.* **1908** II, 684). Der Äthylester (s. u.) entsteht bei der Reduktion von Benzamino-formylessigsäure-äthylester mit Aluminiumamalgam in feuchtem, reinem Äther (ERLENMEYER jun., *B.* **35**, 3770; E. jun., STOOP, *A.* **337**, 253); man verseift ihn durch mehrtägiges Stehenlassen mit alkoh. Natronlauge (E. jun., ST.). — Tafeln. F: 171° (MAQUENNEscher Block) (SÖ., A.), 159° (E. jun., ST.). Leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in kaltem Wasser, schwer oder unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin (SÖ., A.). — Liefert mit Benzoylchlorid in ganz schwach alkal. Lösung O.N-Dibenzoyl-serin (s. u.) (SÖ., A.).

O.N-Dibenzoyl-dl-serin $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Serin oder N-Benzoyl-serin durch Benzoylchlorid in ganz schwach alkal. Lösung (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 298; *C.* **1908** II, 684). — Nadeln (aus Benzol). F: 124° (MAQUENNEscher Block). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, kaltem Benzol, Äther, Ligroin, einigermaßen leicht in heißem Benzol, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform. — Beim Erwärmen mit $n/_{20}$-NaOH entsteht hauptsächlich N-Benzoyl-serin.

N-Benzoyl-dl-serin-äthylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Benzamino-formylessigsäure-äthylester mit Aluminiumamalgam in feuchtem, reinem Äther (ERLENMEYER jun., *B.* **35**, 3770; E. jun., STOOP, *A.* **337**, 253). — Nadeln (aus Benzol). F: 80° (E. jun., *B.* **35**, 3770; E. jun., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Ligroin (E. jun., ST.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Serin (E. jun., *B.* **35**, 3770; E. jun., ST.). Beim Schmelzen mit Phosphorpentasulfid entsteht N-Benzoyl-dl-cystein-äthylester (S. 256) (E. jun., ST.; E. jun., *B.* **36**, 2721).

Aktive (?) β-[4-Brom-phenylthio]-α-benzamino-propionsäure, aktives (?) S-[4-Brom-phenyl]-N-benzoyl-cystein $C_{16}H_{14}O_3NBrS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot S\cdot C_6H_4Br)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486. — *B.* Aus aktivem

S-[4-Brom-phenyl]-cystein (Bd. VI, S. 332) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FRÄNKEL, *H.* **20**, 438). — F: 136°; leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser (FRÄ.). — $Ba(C_{16}H_{13}O_3NBrS)_2$. Niederschlag (FRÄ.).

Aktives (?) N.N'-Dibenzoyl-cystin $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer Lösung von l-Cystin in Natronlauge (GOLDMANN, BAUMANN, *H.* **12**, 254; BRENZINGER, *H.* **16**, 572). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 180—181° (BR.). So gut wie unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (BR.). — Wird durch längeres Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100—110° (BR.) oder mit 25%iger Salzsäure auf 120° (NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 488) in Benzoesäure und Cystin zerlegt. — $Ag_2C_{20}H_{18}O_6N_2S_2$. Flockiger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser und Alkohol (BR.). — $BaC_{20}H_{18}O_6N_2S_2 + 5H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (BR.).

N-Benzoyl-dl-cystein-äthylester $C_{12}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot SH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 10 g N-Benzoyl-dl-serin-äthylester (S. 255) beim Zusammenschmelzen mit 2 g Phosphorpentasulfid bei 105—120° während 7—10 Stdn. (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2721; E. jun., STOOP, *A.* **337**, 259). — Nädelchen (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in kaltem Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Benzoesäure und Cystein.

Aktiver (?) S-[4-Brom-phenyl]-N-benzoyl-cystein-äthylester $C_{18}H_{18}O_3NBrS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot S\cdot C_6H_4Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486. — *B.* Aus aktivem (?) S-[4-Brom-phenyl]-N-benzoyl-cystein (S. 255) mit Alkohol + HCl (FRÄNKEL, *H.* **20**, 439). — F: 104° (FRÄ.).

Aktiver (?) S-[4-Brom-phenyl]-N-benzoyl-cystein-phenylester $C_{22}H_{18}O_3NBrS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot S\cdot C_6H_4Br)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486. — *B.* Aus aktivem (?) S-[4-Brom-phenyl]-N-benzoyl-cystein (S. 255) durch Erwärmen mit Phenol und $POCl_3$ (FRÄNKEL, *H.* **20**, 440). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 120°; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in warmem Alkohol, schwer in Äther (FRÄ.).

Aktives (?) S-[4-Brom-phenyl]-N-benzoyl-cystein-amid $C_{16}H_{15}O_2N_2BrS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot S\cdot C_6H_4Br)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 486. — *B.* Aus aktivem (?) S-[4-Brom-phenyl]-N-benzoyl-cystein-phenylester (s. o.) und alkoh. Ammoniak (FRÄNKEL, *H.* **20**, 441). — Langgestreckte Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 191°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem Alkohol (FRÄ.).

Rechtsdrehende α-Oxy-β-benzamino-propionsäure, N-Benzoyl-l-isoserin $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Benzoyl-dl-isoserin durch Spaltung in Form der Brucinsalze; das Brucinsalz des N-Benzoyl-l-isoserins krystallisiert zuerst aus warmem Alkohol (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1060). — Rechtwinklige Prismen (aus heißem Essigester oder wenig Wasser). F: 107—109° (korr.). Viel leichter löslich als die dl-Verbindung. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton, Äther und kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +10,52° (1,4996 g N-Benzoyl-l-isoserin in 15,002 g wäßr. Lösung). Die Drehung ist etwas größer, wenn man sie an einer Lösung des reinen Bariumsalzes in 2 Mol.-Gew. Salzsäure feststellt: $[\alpha]_D^{20}$: +11,2° (0,5202 g N-Benzoyl-l-isoserin-barium, gelöst in 2 ccm n-Salzsäure und 1 ccm Wasser). — Gibt bei der Hydrolyse durch HBr l-Isoserin. — Kupfersalz. Schwer löslich. — Bariumsalz. Schwer löslich. — Brucinsalz s. Syst. No. 4792.

Linksdrehende α-Oxy-β-benzamino-propionsäure, N-Benzoyl-d-isoserin $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt N-Benzoyl-dl-isoserin mit Brucin in warmem Alkohol, läßt das Salz der l-Verbindung krystallisieren, setzt aus dem in Lösung gebliebenen unreinen Salz der d-Verbindung diese in Freiheit, verwandelt in wäßr. Lösung in das Chininsalz und zerlegt dieses mit alkoh. Natronlauge (E. F., J., *B.* **40**, 1063). — Eigenschaften wie bei der l-Verbindung. Ein von dl-Verbindung nicht ganz freies Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20}$: —10,12° (1,2 g in 12,0014 g wäßr. Lösung). — Gibt bei der Hydrolyse durch HBr d-Isoserin. — Chininsalz s. Syst. No. 3538.

Inakt. α-Oxy-β-benzamino-propionsäure, N-Benzoyl-dl-isoserin $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 70 g dl-Isoserin, gelöst in 670 ccm n-NaOH beim Schütteln mit 300 g Benzoylchlorid und 2000 ccm 4n-NaOH bei 0° (E. F., J., *B.* **40**, 1059). — Prismen (aus Wasser). Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Kupfersalz. Fast farblose Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Prismen (aus Wasser).

Inakt. γ-Oxy-α-benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus γ-Oxy-α-amino-buttersäure durch Benzoylchlorid in ausgeprägt alkal. Lösung (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 294; *C.* **1908** II, 684). Aus α-Amino-butyrolacton-

hydrobromid mit Benzoylchlorid und n-Natronlauge (E. FISCHER, BLUMENTHAL, *B.* **40**, 112). — Nadeln (aus Wasser). F: 138° (unscharf) (MAQUENNEscher Block) (S., A.). Sintert bei 117°; F: 121° (korr.) (E. F., B.). Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Essigester (E. F., B.) und Aceton (S., A.), ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol (S., A.), sehr wenig in Äther (E. F., B.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (E. F., B.). — Geht beim Erwärmen der wäßr. Lösung in das zugehörige Lacton über (S., A.). Liefert mit Benzoylchlorid in ganz schwach alkal. Lösung γ-Benzoyloxy-α-benzamino-buttersäure (S., A.). — Bariumsalz. Prismen (aus Wasser + Alkohol). In Wasser schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich (S., A.).

Inakt. **γ-Benzoyloxy-α-benzamino-buttersäure** $C_{18}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Oxy-α-amino-buttersäure oder γ-Oxy-α-benzamino-buttersäure und Benzoylchlorid in ganz schwach alkal. Lösung (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 275, 296; *C.* **1908** II, 683, 684). — Blättchen (aus 93%igem Alkohol). F: 210—211° (MAQUENNEscher Block). Auch in siedendem Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester in der Wärme, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin. — Beim Erwärmen mit n/20-NaOH entsteht hauptsächlich γ-Oxy-α-benzamino-buttersäure.

In alkoholischer Lösung rechtsdrehende **α-Oxy-β-benzamino-isobuttersäure, N-Benzoyl-d-α-methyl-isoserin** $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Brucinsalz scheidet sich aus, wenn man zu einer Lösung von N-Benzoyl-dl-α-methylisoserin in absol. Alkohol Brucin hinzufügt und erkalten läßt; man zerlegt das Brucinsalz mit Natronlauge (KAY, *A.* **362**, 327). — Lanzettförmige Nadeln (aus Wasser). F: 124° (korr.); im allgemeinen leichter löslich als die entsprechende dl-Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: +9,51° (in absol. Alkohol, 0,6568 g Substanz in 6,6872 g Lösung). Die Drehung nimmt bei stärkerer Verdünnung ab. — Brucinsalz s. Syst. No. 4792.

In alkoholischer Lösung linksdrehende **α-Oxy-β-benzamino-isobuttersäure, N-Benzoyl-l-α-methyl-isoserin** $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt N-Benzoyl-dl-α-methyl-isoserin in absol. Alkohol mit Brucin um, filtriert das zunächst auskrystallisierende Brucinsalz des Benzoyl-d-α-methyl-isoserins ab, regeneriert aus den Mutterlaugen dieses Salzes die Säure, löst letztere mit Chinin in heißem Wasser und läßt erkalten, wobei sich das Chininsalz des Benzoyl-l-α-methyl-isoserins abscheidet; man zerlegt das Chininsalz mit n-Natronlauge (KAY, *A.* **362**, 329). — Eigenschaften wie bei der entsprechenden d-Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: −9,23° (in absol. Alkohol; 0,6452 g Substanz in 6,5468 g Lösung). — Chininsalz s. Syst. No. 3538.

Inakt. **α-Oxy-β-benzamino-isobuttersäure, N-Benzoyl-dl-α-methyl-isoserin** $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α-Methyl-isoserin (Bd. IV, S. 515), Benzoylchlorid und n-Natronlauge (KAY, *A.* **362**, 326). — Tafeln (aus Wasser). F: 151° (153° korr.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Essigester, Eisessig, weniger in Aceton, Chloroform, Äther und Petroläther.

Inakt. **δ-Oxy-α-benzamino-n-valeriansäure** $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus δ-Oxy-α-amino-n-valeriansäure und Benzoylchlorid in ausgeprägt alkal. Lösung (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 290; *C.* **1908** II, 684; vgl. S., *C.* **1905** II, 400). — Krystalle. F: ca. 170° (MAQUENNEscher Block); leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in anderen Lösungsmitteln (S., A.). — Wird beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure oder Schwefelsäure vollständig in δ-Oxy-α-amino-n-valeriansäure zurückverwandelt ohne Bildung von Pyrrolidin-α-carbonsäure; bei der Spaltung mit konz. Salzsäure wird die entstandene Oxyaminovaleriansäure zu ca. 1/3 in Pyrrolidin-α-carbonsäure übergeführt (S.). δ-Oxy-α-benzamino-n-valeriansäure liefert mit Benzoylchlorid in ganz schwach alkal. Lösung δ-Benzoyloxy-α-benzamino-n-valeriansäure (S., A.). — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol (S., A.).

Inakt. **δ-Benzoyloxy-α-benzamino-n-valeriansäure** $C_{19}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-Oxy-α-amino-n-valeriansäure oder δ-Oxy-α-benzamino-n-valeriansäure und Benzoylchlorid in ganz schwach alkal. Lösung (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 292; *C.* **1908** II, 684). — Tafeln (aus 55%igem Alkohol). F: 164—165° (MAQUENNEscher Block). Sehr wenig löslich selbst in warmem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Äther, Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit n/20-Natronlauge auf dem Wasserbade δ-Oxy-α-benzamino-n-valeriansäure.

Inakt. **α-Oxy-ε-benzamino-n-capronsäure** $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von $CaCO_3$ auf α-Brom-ε-benzamino-n-capronsäure (S. 253) in heißer wäßr.-alkoh. Lösung (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4888). — Prismen (aus Wasser). F: 108° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther. — Gibt beim Kochen mit 5n-Salzsäure α-Oxy-ε-amino-n-capronsäure. — Calciumsalz. Krystallinisches körniges Pulver.

β-Oxy-α-benzamino-acrylsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit Benzamino-formylessigsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, S. 261.

In alkalischer Lösung linksdrehende Benzaminobernsteinsäure, Benzoyl-d-asparaginsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der Benzoyl-dl-asparaginsäure mit Brucin (vgl. Bd. IV, S. 471) (E. FISCHER, *B.* **32**, 2463). — F: 184—185° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —37,6° (0,523 g mit 2 Mol.-Gew. KOH und Wasser zu 5,3669 g gelöst). — Saures Brucinsalz s. Syst. No. 4792.

In alkalischer Lösung rechtsdrehende Benzaminobernsteinsäure, Benzoyl-l-asparaginsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von l-Asparaginsäure, suspendiert in Wasser, mit $NaHCO_3$ und Benzoylchlorid (E. FISCHER, *B.* **32**, 2459). Durch Zerlegung der Benzoyl-dl-asparaginsäure mittels Brucins (vgl. Bd. IV, S. 471) (E. F.). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 184—185° (korr.) (E. F.), 182° bis 183° (A. SCHULTZE, *H.* **29**, 474). Löslich in 3—4 Tln. heißem Wasser, in 261 Tln. Wasser von 20° (E. F.)., in 227 Tln. Wasser von 18° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Essigester, löslich in der Wärme in Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol (SCH.). $[\alpha]_D^{20}$: +37,4° (in 9,0167 %iger mit 2 Mol.-Gew. KOH hergestellter wäßr. Lösung) (E. F.); $[\alpha]_D$: + 34,8° (in 8,197 %iger mit 4 Mol.-Gew. KOH hergestellter wäßr. Lösung) (SCH.). — Spaltet bei der Oxydation mit Permanganat in siedender verd. Schwefelsäure den gesamten Stickstoff als Harnstoff ab (JOLLES, *J. pr.* [2] **63**, 518). — $Na_2C_{11}H_9O_5N$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.). — $CuC_{11}H_9O_5N + 2H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln. In Alkohol unlöslich (SCH.). — $Ag_2C_{11}H_9O_5N$. Nadeln oder Blättchen. In Alkohol unlöslich (SCH.). — $BaC_{11}H_9O_5N$. Niederschlag (aus Wasser + Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (SCH.). — $PbC_{11}H_9O_5N$. Amorph. In heißem Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich (SCH.). — Brucinsalz s. Syst. No. 4792.

Inakt. Benzaminobernsteinsäure, Benzoyl-dl-asparaginsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Asparaginsäure in Wasser mit Benzoylchlorid und $NaHCO_3$ (E. FISCHER, *B.* **32**, 2460). — Platten (aus Wasser), die 1 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 110° abgeben. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 164—165° (korr.). Die wasserhaltige Säure löst sich in 664 Tln. Wasser von 20°, die wasserfreie in 3—4 Tln. heißem Wasser und ca. 200 Tln. kaltem Wasser; aus letzterer Lösung krystallisiert alsbald die wasserhaltige Säure aus.

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-dimethylester $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-l-asparaginsäure, Methylalkohol und HCl (MAX, *A.* **369**, 283). Aus Benzoyl-[l-asparaginsäure]-dichlorid und Methylalkohol (M.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95° (korr.). Leicht löslich, außer in Petroläther und Ligroin, sehr wenig in Wasser. Die alkoh. Lösung dreht nach links.

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-diäthylester $C_{15}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-l-asparaginsäure mit Alkohol + HCl (MAX, *A.* **369**, 284). — Nadeln (aus Ligroin). F: 97—98° (korr.). Leicht löslich, außer in Petroläther und Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: —23,9° (in Alkohol; 0,3221 g gelöst zu 7,7677 g).

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-dichlorid $C_{11}H_9O_3NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Man schüttelt Benzoyl-l-asparaginsäure mit Acetylchlorid und PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur (MAX, *A.* **369**, 282). — Weiß; wird beim Stehen gelblich. Sintert gegen 100° und zersetzt sich dann. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther.

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-diamid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyl-[l-asparaginsäure]-dimethylester und methylalkoholischem Ammoniak (MAX, *A.* **369**, 284). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt gegen 264° (korr.) unter Zersetzung. Schwer löslich, außer in Eisessig.

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α-Benzamino-glutarsäure, Benzoyl-d-glutaminsäure $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der Benzoyl-dl-glutaminsäure mit Strychnin (vgl. Bd. IV, S. 489) (E. FISCHER, *B.* **32**, 2468). — Nädelchen (aus wenig Wasser). Das ca. 10 % Benzoyl-dl-glutaminsäure enthaltende Präparat sinterte bei 128° und war bei 137—139° völlig geschmolzen; es zeigte $[\alpha]_D^{20}$: + 17,18° (1,0715 g mit 2 Mol.-Gew. KOH in Wasser gelöst zu 11,5133 g). — Bleisalz. Nädelchen.

In alkalischer Lösung linksdrehende α-Benzamino-glutarsäure, Benzoyl-l-glutaminsäure $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der racemischen Säure mit Strychnin (vgl. Bd. IV, S. 489) (E. FISCHER, *B.* **32**,

2466). — Meist dreieckige Blättchen oder kompakte Aggregate (aus Wasser). F: 130—132° (korr.). Löslich in 21 Tln. Wasser von 20° und in weniger als 2 Tln. siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —18,7° (1,0863 g mit 2 Mol.-Gew. KOH in Wasser zu 11,4223 g gelöst). $[\alpha]_D^{20}$: +13,81° (0,5132 g in Wasser gelöst zu 10,6982 g). — Neutrales Strychninsalz s. Syst. No. 4793.

Inakt. α-Benzamino-glutarsäure, Benzoyl-dl-glutaminsäure $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Glutaminsäure und Benzoylchlorid mit überschüssigem $NaHCO_3$ in Wasser (E. FISCHER, *B.* **32**, 2464). — Blättchen (aus Wasser), die 1 Mol. H_2O enthalten, das im Vakuum bei 80° leicht abgegeben wird (E. F.). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 98° (A. SCHULTZE, *H.* **29**, 477), die wasserfreie bei 152—154° (SCH.), 155—157° (korr.) (E. F.). Die wasserhaltige Verbindung löst sich in 124 Tln. Wasser von 20° (E. F.), in ca. 95 Tln. Wasser bei 18° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester, schwerer in Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Benzol (SCH.). — $Ag_2C_{12}H_{11}O_5N$. Krystallinisch (SCH.). — $ZnC_{12}H_{11}O_5N$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCH.). — $CdC_{12}H_{11}O_5N$. Amorph (SCH.). — $PbC_{12}H_{11}O_5N$. Amorph (SCH.).

Inakt. α-Benzamino-adipinsäure $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-adipinsäure durch Benzoylierung (SÖRENSEN, *C.* **1903 II**, 34). — Prismen. F: 184°; schwer löslich in Alkohol.

Inakt. α'-Benzamino-β-methyl-adipinsäure $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α'-Amino-β-methyl-adipinsäure (Bd. IV, S. 497) mit Benzoylchlorid und $NaHCO_3$ in Wasser (DIECKMANN, *B.* **38**, 1659). — Nadeln (aus Wasser). F: 172—173°.

α-Benzamino-α-propylen-α.β-dicarbonsäure $C_{12}H_{11}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CO_2H):C(CH_3)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Benzimino-propan-α.β-dicarbonsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$, S. 261.

h) Kuppelungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxo-carbonsäuren.

Bis-benzamino-essigsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3,27 g Benzamid und 1 g Glyoxylsäure bei 140—150° (EINHORN, LADISCH, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* **343**, 227). — Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 234° (Zers.). Löslich in Soda.

Inakt. Oxy-benzamino-essigsäure-äthylester, inakt. Benzamino-glykolsäure-äthylester, inakt. Oxyhippursäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Hippursäureäthylester mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 bis zur Lösung, gießt auf Eis und behandelt das Reaktionsprodukt mit sehr verd. Sodalösung (RÜGHEIMER, KÜSEL, *B.* **26**, 2326; R., *A.* **287**, 96). — Nädelchen (aus Äther). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Inakt. Oxy-benzamino-essigsäure-phenylester, inakt. Benzamino-glykolsäure-phenylester, inakt. Oxyhippursäure-phenylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Anhydro-hippursäurephenylester (S. 234) mit 3 Tln. PCl_5 und gießt das Produkt in Wasser (WEISS, *B.* **26**, 2644; *H.* **20**, 420). — Nädelchen (aus Wasser). F: 170°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Natronlauge spaltet zunächst (bei kurzer Einw. bei 25—30°) in Benzamid, Phenol und Glyoxylsäure; beim Erhitzen mit Natronlauge entstehen Benzoesäure, Ammoniak, Phenol und Oxalsäure.

Inakt. Acetoxy-benzamino-essigsäure-phenylester, inakt. Acetoxyhippursäurephenylester $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Oxyhippursäure-phenylester (s. o.) mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid (WEISS, *H.* **20**, 421). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 171—173°.

α.α-Bis-benzamino-propionsäure $C_{17}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Benzonitril in die kaltgehaltene Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure in konz. Schwefelsäure (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1599). — Vierseitige Tafeln (aus Aceton). Schmeckt äußerst bitter. Schmilzt bei 172° unter Gasentwicklung. Spurenweise löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in heißem Aceton. — Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Abscheidung von NH_3 und Benzoesäure.

Inakt. α-Chlor-α-benzamino-propionsäure-phenylester $C_{16}H_{14}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Benzoyl-dl-alanin-phenylester oder sein Anhydroderivat (S. 248) mit der 5—6-fachen Menge PCl_5 10 Minuten auf eine 110° nicht übersteigende Temperatur und gießt in kaltes Wasser oder auf Eis (WEISS, *H.* **20**, 425). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 137°. Löslich in fast allen Lösungsmitteln.

Inakt. Anhydro-[α-(4-brom-phenylthio)-α-benzamino-propionsäure] $C_{16}H_{12}O_2NBrS$ = $C_6H_5\cdot C:N\cdot C(CH_3)\cdot S\cdot C_6H_4Br$ (O—CO) (?) (vgl. ERLENMEYER jun., *A*. **337**, 265). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt. — *B*. Beim Vermischen der heißen alkoh. Lösungen von inakt. α-Chlor-α-benzamino-propionsäure-phenylester (S. 259) und minimal überschüssigem 4-Brom-thiophenol-natrium, neben α-[4-Brom-phenylthio]-α-benzamino-propionsäure-phenylester, der durch Behandlung mit Alkohol entfernt wird (WEISS, *H*. **20**, 432). — Nadeln. F: 153—155°; unlöslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol (W.). — Liefert mit alkoh. Ammoniak α-[4-Brom-phenylthio]-α-benzamino-propionamid (s. u.) (W.).

Inakt. α-[4-Brom-phenylthio]-α-benzamino-propionsäure-phenylester $C_{22}H_{18}O_3NBrS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)(S\cdot C_6H_4Br)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B*. Beim Vermischen der kalten alkoh. Lösungen von α-Chlor-α-benzamino-propionsäure-phenylester (S. 259) und 4-Brom-thiophenol-natrium (WEISS, *H*. **20**, 429). — Krystallbüschel (aus Alkohol). F: 143°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Äther, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Gibt mit alkoh. Ammoniak α-[4-Brom-phenylthio]-α-benzamino-propionsäure-amid (s. u.).

Inakt. α-[4-Brom-phenylthio]-α-benzamino-propionsäure-amid $C_{16}H_{15}O_2N_2BrS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)(S\cdot C_6H_4Br)\cdot CO\cdot NH_2$. *B*. Aus α-[4-Brom-phenylthio]-α-benzamino-propionsäure-phenylester (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (WEISS, *H*. **20**, 431). — Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei 190° und schmilzt bei 201°. In Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in heißem absol. Alkohol und Eisessig.

Bei 95—96° schmelzender β-Benzimino-buttersäure-äthylester bezw. β-Benzamino-crotonsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Durch Eintropfen von 28 g Benzoylchlorid, verdünnt mit Äther, in ein Gemisch von 26 g β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) und 24 g Pyridin in 90 ccm absol. Äther unter Eiskühlung; gleichzeitig entsteht das bei 46—48° schmelzende Isomere (s. u.) (BENARY, *B*. **42**, 3920). — Vierseitige Plättchen (aus Alkohol). F: 95—96°. Mäßig löslich in Alkohol, Benzol, Äther, unlöslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen über 200° in das Isomere vom Schmelzpunkt 46—48° über, ebenso beim Verdunsten der Lösung in Acetylchlorid, allmählich bereits beim Stehen der Lösung in Eisessig. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man Benzamid und etwas Benzoesäure. Durch Erwärmen mit PCl_5 entsteht das Imidchlorid $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 274) (identisch mit dem Imidchlorid aus dem Isomeren vom Schmelzpunkt 46—48°).

Bei 46—48° schmelzender β-Benzimino-buttersäure-äthylester bezw. β-Benzamino-crotonsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Durch Eintropfen von 28 g Benzoylchlorid in ein Gemisch von 26 g β-Amino-crotonsäure-äthylester und 17 g Pyridin in 90 ccm absol. Äther unter Eiskühlung (BENARY, *B*. **42**, 3921). Durch Erhitzen von Benzamid und Acetessigester in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 20 mm Druck (B.). Aus dem Isomeren vom Schmelzpunkt 95—96° (s. o.) beim Erhitzen über 200° oder beim Verdunsten der Lösung in Acetylchlorid sowie allmählich beim Stehen der Lösung in Eisessig (B.). — Unregelmäßige harte Krystalle (aus heißem Alkohol durch Wasser). F: 46—48°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Petroläther. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Benzamid neben wenig Benzoesäure. Mit PCl_5 entsteht das gleiche Imidchlorid wie aus dem Isomeren vom Schmelzpunkt 95—96°.

β-Benzimino-butyronitril bezw. β-Benzamino-crotonsäure-nitril $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$ („Benzoyldiacetonitril"). *B*. Man versetzt ein eiskaltes Gemisch aus 7,9 g Benzoesäureäthylester, 4 g Natriumäthylat und trocknem Äther nach 1-stdg. Stehen mit 4,1 g Diacetonitril (Bd. III, S. 660), gelöst in Äther, erwärmt gelinde und läßt 12 Stdn. lang stehen; der mit absol. Äther gewaschene Niederschlag wird in Eiswasser eingetragen und dann verd. Essigsäure hinzugegeben (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und verd. Säuren. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Cyanaceton, NH_3 und Benzoesäure.

N-Methyl-N-acetoacetyl-benzamid, N-Benzoyl-acetessigsäure-methylamid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Man erwärmt 5-Methyl-isoxazol mit Dimethylsulfat auf 70°, gießt das flüssige Reaktionsprodukt in Wasser und versetzt mit einer Lösung von Kaliumbenzoat (CLAISEN, *B*. **42**, 67). — Krystalle. F: 107°.

β-Benzimino-α-methyl-buttersäure-nitril bezw. β-Benzamino-α-methyl-crotonsäure-nitril $C_{12}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CN$ („Benzoylacetopropiodinitril"). *B*. Aus „Acetopropiodinitril" (Bd. III, S. 681) durch Einw. von Benzoylchlorid in trocknem Äther, Wegdampfen des Äthers und

Erwärmen des Rückstandes auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung der Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 105). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98—100°. — Kalilauge spaltet Benzoesäure und NH_3 ab.

Benzoylderivate $C_{13}H_{14}ON_2$ aus β-Imino-α-methyl-n-valeriansäure-nitril („Benzoyldipropionitril" und „Isobenzoyldipropionitril") s. Bd. III, S. 688.

α-Benzimino-isobutylessigsäure bezw. **α-Benzamino-β-isopropyl-acrylsäure** $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C[:CH \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das aus Hippursäure und Isobutyraldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende Anhydrid $\begin{matrix}(CH_3)_2CH \cdot CH : C \cdot N : C \cdot C_6H_5 \\ OC - O\end{matrix}$ (Syst. No. 4280) mit Natronlauge (ERLENMEYER jun., KUNLIN, *A.* **316**, 152). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit der 5—6-fachen Menge konz. Ammoniak auf 150—170° neben Benzamid und Isovaleriansäure dl-Leucin (Bd. IV, S. 447). — $AgC_{13}H_{14}O_3N$. Weißer lichtempfindlicher Niederschlag. — $Ca(C_{13}H_{14}O_3N)_2$ (getrocknet). Nadeln. — $Ba(C_{13}H_{14}O_3N)_2$ (bei 105°). Nadeln (aus Wasser).

α-Benziminomethyl-acetessigsäure-äthylester bezw. **α-Benzaminomethylen-acetessigsäure-äthylester** $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Iminomethyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 750) mit Benzoylchlorid und Pyridin (CLAISEN, *A.* **297**, 31). Aus α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 878) und Benzamid bei 150° (C.). — Schwach gelbliche Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 95°.

α-Benzimino-propan-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure bezw. **α-Benzamino-α-propylen-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure** $C_{12}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen der aus Hippursäure und Brenztraubensäure in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhältlichen Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5 \cdot C : N \cdot C : C(CH_3) \cdot CO_2H \\ O - CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4330) mit $BaCO_3$ und Wasser (ERLENMEYER jun., ARBENZ, *A.* **337**, 303; vgl. HOFFMANN, *B.* **19**, 2556). Die freie Säure ist nur in Lösung beständig; sie geht beim Erhitzen ihrer Lösung mit Salzsäure wieder in die erwähnte Verbindung $C_{12}H_9O_4N$ über (E. jun., A.). — $BaC_{12}H_9O_5N + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (H; E. jun., A.).

Benzaminobrenztraubensäure $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzamino-oxalessigsäure-diäthylester (s. u.) mit rauchende Salzsäure (W. WISLICENUS, *B.* **24**, 1262). — Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 195°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ intensiv blaugrün gefärbt. — Reduziert FEHLINGsche Lösung.

Benzamino-formylessigsäure-äthylester bezw. **β-Oxy-α-benzamino-acrylsäure-äthylester** $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Zu einer Lösung von 8 g Natrium in 100—120 ccm ganz reinem trocknem Alkohol werden 26 g Ameisensäureester und nach einigen Stunden 70 g Hippursäureäthylester gegeben; nach 10 Tagen wird das ausgeschiedene Natriumsalz scharf abgesaugt, mit absol. Alkohol gewaschen und in verd. Salzsäure eingetragen (ERLENMEYER jun., *B.* **35**, 3770; E. jun., STOOP, *A.* **337**, 251; vgl. JOHNSON, CLAPP, *Am.* **32**, 144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (E. jun., St.). Sehr wenig löslich in Äther, Benzol, sehr leicht in Alkohol (E. jun., St.). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam N-Benzoyl-dl-serin-äthylester (S. 255) (E. jun.; E. jun., St.). Die Natriumverbindung liefert mit S-Äthyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192) 2-Äthylthio-4-oxo-5-benzimino-pyrimidin-tetrahydrid (Syst. No. 3636) (J., C.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot (E. jun.; E. jun., St.).

Benzamino-oxalessigsäure-diäthylester $C_{15}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man alkoholfreies Natriumäthylat, bereitet aus 8 g Natrium, mit Äther übergießt, 60 g Diäthyloxalat und nach Lösung des Äthylates 72 g Hippursäureäthylester hinzufügt; man zersetzt das Salz in wäßr. Lösung mit Säure (W. WISLICENUS, *B.* **24**, 1257). — Nädelchen (aus Äther). F: 73—74°. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, in Äther und besonders in Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

— Zerfällt beim Stehen mit rauchender Salzsäure in Benzaminobrenztraubensäure (S. 261), CO_2 und Alkohol. Die Natriumverbindung liefert beim Erwärmen mit Wasser Hippursäureäthylester, Oxalsäure und Alkohol. — $NaC_{15}H_{16}O_6N$. Krystallkrusten. Leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Wasser.

i) Kuppelungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxy-sulfonsäuren.

Benzaminomethylschweflige Säure $C_8H_9O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H)$ s. S. 207.

γ-Benzamino-propan-α-sulfonsäure $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben γ-Amino-propan-α-sulfonsäure (Bd. IV, S. 531) beim Versetzen einer salzsauren Lösung von 2-Phenyl-1.3-thiazin-dihydrid (2-Phenyl-penthiazolin) (Syst. No. 4195) mit Bromwasser (PINKUS, *B.* **26**, 1079). — Krystalle. Löst sich in Wasser und absol. Alkohol. — $AgC_{10}H_{12}O_4NS$. Krystalle (aus Alkohol).

k) Kuppelungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxy-aminen, Aminocarbonsäuren, sowie Amino-oxy-carbonsäuren.

α.β-Bis-benzamino-äthan, N.N'-Dibenzoyl-äthylendiamin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Äthylendiamin (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 246; **21**, 2334). Beim Schütteln von N-Acetyl-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin (s. u.) mit Natronlauge (LADENBURG, *B.* **28**, 3068). — Nadeln (aus Alkohol). F: 249° (KRAUT, Y. SCHWARTZ, *A.* **223**, 43), 245° (A. W. H., *B.* **21**, 2334), 244° (L.). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 17° 0,074 Tle. und bei 22° 0,076 Tle. (K., Y. SCHW.). Löslich in 1360 Tln. absol. Alkohol bei 15,5° (BAUM, *B.* **37**, 2954). Unlöslich in Wasser (A. W. H., *B.* **5**, 246). — Zerfällt beim Erhitzen für sich oder im Chlorwasserstoffstrome in Benzoesäure und 2-Phenylimidazol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3475) (A. W. H., *B.* **21**, 2334). Zerfällt nicht durch Erhitzen mit Wasser, wohl aber beim Kochen mit verd. Natronlauge in Äthylendiamin und Benzoesäure (K., Y. SCHW.).

Tris-[β-benzamino-äthyl]-amin, Tris-benzamino-triäthylamin $C_{27}H_{30}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus dem salzsauren Tris-[β-amino-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 256) durch Benzoylieren (RISTENPART, *B.* **29**, 2532). — Tafeln (aus Alkohol). F: 148° bis 149°.

N-Acetyl-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 2-Methyl-imidazol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3461), gelöst in Wasser, mit überschüssigem Benzoylchlorid und K_2CO_3 (LADENBURG, *B.* **28**, 3068). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Beim Schütteln mit Natronlauge entsteht N.N'-Dibenzoyl-äthylendiamin (s. o.).

N.N'-Dibenzoyl-N.N'-bis-[β-benzamino-äthyl]-äthylendiamin, N.N'.N''.N'''-Tetrabenzoyl-triäthylentetramin $C_{34}H_{34}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus Triäthylentetramin (Bd. IV, S. 255) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* **23**, 3717). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 228—229°. Kaum löslich in Alkohol.

α.γ-Bis-benzamino-propan, N.N'-Dibenzoyl-trimethylendiamin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylendiamin mit Benzoylchlorid (STRACHE, *B.* **21**, 2365). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 147—148°. Etwas löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol und $CHCl_3$.

α.β-Bis-benzamino-propan, N.N'-Dibenzoyl-propylendiamin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von wäßr. Propylendiamin mit Benzoylchlorid (ST., *B.* **21**, 2360). — Krystallkörner (aus Benzol). F: 192—193°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, sehr leicht in Alkohol.

α.β.γ-Tris-benzamino-propan $C_{24}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.β.γ-Triamino-propan durch Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 245). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 206—207°. Löslich in Alkohol, etwas löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

α.δ-Bis-benzamino-butan, N.N'-Dibenzoyl-tetramethylendiamin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetramethylendiamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. UDRÁNSZKY, BAUMANN, *H.* **13**, 574). — Nadeln. F: 176—177°.

α-Amino-ε-benzamino-pentan, N-Monobenzoyl-pentamethylendiamin, N-Monobenzoyl-cadaverin $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von N-Benzoyl-N'-phthalyl-cadaverin mit Salzsäure auf 125° (v. BRAUN, *B.* **42**, 1436). — $C_{12}H_{18}ON_2 + HCl$ (nicht ganz rein erhalten). F: 132—133°.

α.ε-Bis-benzamino-pentan, N.N'-Dibenzoyl-pentamethylendiamin $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pentamethylendiamin mit Benzoyl-

chlorid und 10%iger Natronlauge (v. UDRÁNSZKY, BAUMANN, *H.* **13**, 567). — Nadeln oder Blättchen. F: 129,5° (U., BAU.), 135° (v. BRAUN, *B.* **37**, 3588). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther (U., BAU.). — Wird durch Aufkochen mit verd. Säuren oder Alkalien nicht verändert (U., BAU.). Liefert mit PCl_5 bei 100° ein gelbes Bis-imidchlorid $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$; dieses zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck ziemlich glatt in 1.5-Dichlor-pentan und Benzonitril, beim Destillieren im Vakuum spaltet sich partiell nur 1 Mol. Benzonitril ab und das Produkt liefert beim Erhitzen mit Wasser N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid (S. 203) (v. BR., MÜLLER, *B.* **38**, 2343).

β.δ-Bis-benzamino-pentan vom Schmelzpunkt 190—191°, N.N'-Dibenzoylderivat des labilen β.δ-Diamino-pentans $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der labilen Form des β.δ-Diamino-pentans (Bd. IV, S. 268) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HARRIES, HAGA, *B.* **32**, 1194). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 190—191°.

β.δ-Bis-benzamino-pentan vom Schmelzpunkt 189—190°, N.N'-Dibenzoylderivat des stabilen β.δ-Diamino-pentans $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der stabilen Form des β.δ-Diamino-pentans (Bd. IV, S. 268) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HARRIES, HAGA, *B.* **32**, 1197). — Prismen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus stärkerem Alkohol). F: 189—190°. Unlöslich in Wasser und Äther.

N.N'-Dibenzoylderivat des rechtsdrehenden α.δ-Diamino-β-methyl-butans $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem rechtsdrehenden α.δ-Diamino-β-methyl-butan (Bd. IV, S. 268) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ÉTAIX, FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 807). — Nadeln. F: 151—152°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

α.ζ-Bis-benzamino-hexan, N.N'-Dibenzoyl-hexamethylendiamin $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der alkalisch gemachten Lösung des salzsauren Hexamethylendiamins mit Benzoylchlorid (CURTIUS, CLEMM, *B.* **29**, 1167; *J. pr.* [2] **62**, 210). Man reduziert ε-Benzamino-n-capronsäure-nitril (S. 253) mit Natrium und Alkohol und behandelt das hierbei entstehende (nicht in reinem Zustand isolierte) Monobenzoyl-hexamethylendiamin in alkal. Lösung unter Kühlung mit Benzoylchlorid (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2204). — Tafeln (aus Benzol). F: 155° (v. B., M.), 157—158° (CU., CL.), 158—159° (SSOLONINA, Ж. **28**, 561). Sehr wenig löslich in Äther, etwas in Ligroin, ziemlich in heißem Chloroform und Aceton, sehr leicht in Alkohol (CU., CL.). — Das beim Erwärmen mit PCl_5 entstehende Bis-imidchlorid $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ zerfällt bei 190° in 2 Mol. Benzonitril und 1.6-Dichlor-hexan, beim Destillieren im Vakuum spaltet sich dagegen zum Teil nur 1 Mol. Benzonitril ab und der Rückstand läßt sich durch siedendes Wasser in N-[ζ-Chlor-n-hexyl]-benzamid überführen (v. B., M., *B.* **38**, 2344). Durch Einw. von PBr_5 und nachfolgende Destillation unter vermindertem Druck entsteht 1.6-Dibrom-hexan (v. B., M., *B.* **39**, 2020).

β.ε-Bis-benzamino-hexan vom Schmelzpunkt 238°, N.N'-Dibenzoylderivat der φ-Form des 2.5-Diamino-hexans (Bd. IV, S. 270) $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Wird neben dem β.ε-Bis-benzamino-hexan vom Schmelzpunkt 193—198° (s. u.) erhalten, wenn man auf das Gemisch der beiden diastereoisomeren Formen des β.ε-Diamino-hexans (Bd. IV, S. 269) Benzoylchlorid und Natronlauge einwirken läßt; die Trennung erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus wenig siedendem absol. Alkohol, aus dem sich beim Erkalten zuerst β.ε-Bis-benzamino-hexan vom Schmelzpunkt 238° abscheidet, während das Dibenzoylderivat vom Schmelzpunkt 193—198° durch Eindampfen der alkoh. Mutterlauge gewonnen werden kann (GÜNTER, TAFEL, *B.* **28**, 383). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Chloroform, löslich in ca. 60 Tln. siedendem Alkohol, schwer löslich in Essigester, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Äther. — Beim Stehen der Lösung in konz. Salzsäure scheidet sich eine Modifikation aus, die in Salzsäure unlöslich ist, aber beim Kochen mit Alkohol in die in Salzsäure lösliche Form übergeht.

β.ε-Bis-benzamino-hexan vom Schmelzpunkt 193—198°, N.N'-Dibenzoylderivat der χ-Form des 2.5-Diamino-hexans (Bd. IV, S. 270) $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 193—198°; löslich in ca. 10 Tln. siedendem Alkohol; auch in den anderen organischen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich als das bei 238° schmelzende Isomere (s. o.); sehr wenig löslich in Äther (GÜNTER, TAFEL, *B.* **28**, 385).

α.ε-Bis-benzamino-β-methyl-pentan, N.N'-Dibenzoyl-β-methyl-pentamethylendiamin $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Methyl-pentamethylendiamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FRANKE, KOHN, *M.* **23**, 882). — Nadeln (aus verd. Alkohol), die bei ca. 250° sintern und gegen 274° schmelzen.

a.η-**Bis-benzamino-heptan, N.N'-Dibenzoyl-heptamethylendiamin** $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Heptamethylendiamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SSOLONINA, Ж. **28**, 563; vgl. v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2206, 2346). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 123,5° (Ss.), 124° (v. B., M., *B.* **38**, 2206). Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol (v. B., M., *B.* **38**, 2206). — Das beim Erhitzen mit PCl_5 entstehende Bis-imidchlorid $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in 1.7-Dichlor-heptan und 2 Mol. Benzonitril; beim Erhitzen im Vakuum spaltet es partiell nur 1 Mol. Benzonitril ab und das entstehende Imidchlorid $CH_2Cl\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ läßt sich dann durch Erhitzen mit Wasser in N-[η-Chlor-n-heptyl]-benzamid (S. 204) überführen (v. B., M., *B.* **38**, 2346).

a.ϑ-**Bis-benzamino-octan, N.N'-Dibenzoyl-oktamethylendiamin** $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Oktamethylendiamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SSOLONINA, Ж. **28**, 564; STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 228). — Blättchen (aus Alkohol). F: 168,5° (Ss.), 140° (ST.). Löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwer löslich in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther (ST.).

β.ε-**Bis-benzamino-*β.ε*-dimethyl-hexan, N.N'-Dibenzoylderivat des ditertiären Diaminodiisobutyls** $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem ditertiären Diaminodiisobutyl (Bd. IV, S. 272) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KONOWALOW, Ж. **38**, 118; *C.* **1906** II, 312). — Asbestähnliche Fasern (aus heißem Benzol). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in kaltem Petroläther.

a.ι-**Bis-benzamino-nonan, N.N'-Dibenzoyl-enneamethylendiamin** $C_{23}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die alkal. Lösung von Enneamethylendiamin (Bd. IV, S. 272) (SSOLONINA, Ж. **29**, 412; *C.* **1897** II, 849). — Prismen (aus Alkohol). F: 118,5°.

β.ζ-**Bis-benzamino-*β.ζ*-dimethyl-heptan, N.N'-Dibenzoylderivat des ditertiären Diamino-isobutylisoamyls** $C_{23}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem ditertiären Diamino-isobutylisoamyl (Bd. IV, S. 272) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KONOWALOW, Ж. **38**, 123; *C.* **1906** II, 313). — Tafeln und Nädelchen (aus Alkohol), Nädelchen (aus Äther). F: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Äther und in kaltem Benzol.

a.κ-**Bis-benzamino-decan, N.N'-Dibenzoyl-dekamethylendiamin** $C_{24}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dekamethylendiamin (Bd. IV, S. 273) durch Benzoylieren (v. BRAUN, *B.* **42**, 4552). — F: 152°. Schwer löslich in Alkohol.

β.η-**Bis-benzamino-*β.η*-dimethyl-octan, N.N'-Dibenzoylderivat des ditertiären Diaminodiisoamyls** $C_{24}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot [CH_2]_4\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem ditertiären Diaminodiisoamyl (Bd. IV, S. 273) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KONOWALOW, Ж. **38**, 140; *C.* **1906** II, 314). — F: 206,5—207°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Äther.

a.μ-**Bis-benzamino-dodecan, N.N'-Dibenzoyl-dodekamethylendiamin** $C_{26}H_{36}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dodekamethylendiamin (Bd. IV, S. 273) und Benzoylchlorid (v. BRAUN, *B.* **42**, 4554). — F: 153°. Schwer löslich in Alkohol.

a.β-**Bis-benzamino-äthylen vom Schmelzpunkt 202—203°, N.N'-Dibenzoyl-vinylendiamin vom Schmelzpunkt 202—203°** $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben sehr wenig N.N'-Dibenzoyl-vinylendiamin vom Zersetzungspunkt 280—290° (s. u.) beim Behandeln von Imidazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei 0° (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 352). Aus Imidazol mit Benzoylchlorid und Pyridin unter Kühlung (HELLER, KÜHN, *B.* **37**, 3115). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Alkohol und Wasser). Monoklin (HAUSHOFER, *A.* **273**, 352; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 270). F: 202—203° (BA., BE.; HE., K.). Fast unlöslich in Äther und Ligroin (BA., BE.).

a.β-**Bis-benzamino-äthylen vom Zersetzungspunkt 280—290°, N.N'-Dibenzoyl-vinylendiamin vom Zersetzungspunkt 280—290°** $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Findet sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des N.N'-Dibenzoyl-vinylendiamins vom Schmelzpunkt 202—203° (s. o.) (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 355). Entsteht beim Erhitzen des N.N'-Dibenzoyl-vinylendiamins vom Schmelzpunkt 202—203° (s. o.) mit Eisessig auf 100° (BA., BE.). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 280—290°. Schwerer löslich als die isomere Verbindung vom Schmelpzunkt 202—203°. Fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Aceton.

a.β-**Bis-benzamino-*a*-propylen** $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von 4-Methyl-imidazol mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (WINDAUS, KNOOP, *B.* **38**, 1168; INOUYE, *B.* **40**, 1892). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°

(W., K.; I.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton; schwer in Wasser, Äther (W., K.; I.). — Addiert Brom (W., K.).

α.β.δ-Tris-benzamino-α-butylen $C_{25}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln des salzsauren 4-[β-Amino-äthyl]-imidazols mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WINDAUS, VOGT, *B.* **40**, 3695). — Nadeln (aus 75 %igem Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, fast unlöslich in Wasser, Äther.

β.γ-Bis-benzamino-β-butylen $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.5-Dimethyl-imidazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WINDAUS, *B.* **42**, 761). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Schwer löslich in Äther.

N.N′-Dibenzoyl-glycinamid, N-Benzoyl-hippursäureamid, N-Hippuryl-benzamid $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumbenzamid und Hippursäureäthylester beim Erhitzen auf 100—110° (TITHERLEY, *Soc.* **81**, 1532). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Unlöslich in Sodalösung, leicht löslich in NaOH-Lösung.

In alkalischer Lösung linksdrehende α.β-Bis-benzamino-propionsäure, N.N′-Dibenzoylderivat der rechtsdrehenden α.β-Diamino-propionsäure $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt inaktive α.β-Bis-benzamino-propionsäure (s. u.) in verd. Alkohol mit Chinidin; das Salz des Dibenzoylderivates der rechtsdrehenden α.β-Diamino-propionsäure krystallisiert aus der wäßr. Lösung zuerst aus und wird durch alkoh. Natronlauge zerlegt (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1065). — Blättchen (aus Wasser oder aus Alkohol + Wasser), prismenähnliche Formen (aus Essigester). F: 171—172° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —35,76° (1,5009 g Substanz, gelöst in 5,05 ccm n-Natronlauge und Wasser zu 15,0264 g).

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α.β-Bis-benzamino-propionsäure, N.N′-Dibenzoylderivat der linksdrehenden α.β-Diamino-propionsäure $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt inaktive α.β-Bis-benzamino-propionsäure (s. u.) mit Chinidin in verd. Alkohol, läßt das Salz des Dibenzoylderivates der rechtsdrehenden α.β-Diamino-propionsäure krystallisieren, setzt aus dem in Lösung gebliebenen Salz die Säure in Freiheit, verwandelt sie in verd. alkoh. Lösung in das Chininsalz und zerlegt dieses mit alkoh. Natronlauge (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1067). — Eigenschaften wie die der antipodischen Säure. $[\alpha]_D^{20}$: +35,89° (1,5011 g Substanz gelöst in 5,05 ccm n-Natronlauge und Wasser zu 15,0168 g).

Inakt. α.β-Bis-benzamino-propionsäure, N.N′-Dibenzoylderivat der dl-α.β-Diamino-propionsäure $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α.β-Diamino-propionsäure (Bd. IV, S. 406) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KLEBS, *H.* **19**, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—207° (korr.) (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1065), 195—197° (K.), 188—189° (TAFEL, *B.* **34**, 1183). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroin (K.). — Läßt sich vermittels der Chinidin- bezw. Chininsalze in die optisch aktiven Komponenten spalten (E. F., J.). — $Ba(C_{17}H_{15}O_4N_2)_2$. Pulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (K.).

β-Benzamino-α-[N-methyl-benzamino]-propionsäure $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5] \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-α-methylamino-propionsäure (Bd. IV, S. 407) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (TAFEL, FRANKLAND, *B.* **42**, 3142). — Krystallpulver (aus absol. Alkohol durch Wasser). F: 202—204°.

Inakt. α.γ-Bis-benzamino-buttersäure $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α.γ-Diamino-buttersäure oder deren Hydrochlorid mit einem Überschuß von Benzoylchlorid und Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **34**, 2905). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 200—201° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin.

Aktive α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure aus d-Ornithursäure, N^δ-Benzoyl-d-ornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **36**, 714; E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 1023. — *B.* Beim Kochen von d-Ornithursäure (S. 266) mit 20 %iger Salzsäure (SÖRENSEN, *C.* **1905 II**, 461), bis Auflösung erfolgt (JAFFÉ, *B.* **11**, 408). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 225—230° (J.), gegen 240° (S.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Äther (J.). Bildet mit Mineralsäuren sehr leicht lösliche Salze (J.). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Benzoesäure und d-Ornithin (J.).

Aktive α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure aus l-Ornithursäure, $N^δ$-Benzoyl-l-ornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch partielle Verseifung der l-Ornithursäure (s. u.) mittels 20%iger Salzsäure (SÖRENSEN, *C.* **1905 II**, 461). — Nadeln. Schmilzt gegen 240° (korr.).

Inaktive α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure, $N^δ$-Benzoyl-dl-ornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von dl-Ornithursäure (s. u.) mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **34**, 463). Man setzt δ-Benzamino-n-valeriansäure mit Brom in Gegenwart von Phosphor um und läßt auf die rohe α-Brom-δ-benzamino-n-valeriansäure konz. wäßr. Ammoniak einwirken (E. F., ZEMPLÉN, *B.* **42**, 1025). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt nicht ganz konstant gegen 260° (Zers.); löslich in etwa 18 Tln. heißem Wasser (E. F., Z.).

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α.δ-Bis-benzamino-n-valeriansäure, N.N'-Dibenzoyl-d-ornithin, d-Ornithursäure $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen dl-Ornithursäure (s. u.) und Brucin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade; beim Abkühlen krystallisiert das Brucinsalz der d-Ornithursäure aus; man zersetzt es mit Natronlauge und fällt aus dem Filtrat mit Salzsäure die d-Ornithursäure aus (SÖRENSEN, *C.* **1905 II**, 461). d-Ornithursäure findet sich in den Exkrementen von Hühnern, die mit Benzoesäure gefüttert werden (JAFFÉ, *B.* **10**, 1925). — *Darst.* Die Exkremente werden mit Alkohol ausgekocht, die alkoh. Lösung verdunstet, der Rückstand mit heißem absol. Alkohol ausgezogen und die alkoh. Lösung wieder verdunstet; der Rückstand wird mit Wasser angerührt und mit Äther ausgeschüttelt, dann mit verd. Schwefelsäure versetzt und wieder mit Äther geschüttelt; in den Äther geht eine kleine Menge Ornithursäure über, die sich beim Konzentrieren der Lösung abscheidet; den in Äther unlöslichen Rückstand löst man in wäßr. Ammoniak, kocht die Lösung mit Kalkmilch und entfärbt sie mit etwas $KMnO_4$; sie wird hierauf mit HCl angesäuert, die nach 24 *Stdn. abgeschiedene Ornithursäure abfiltriert und wiederholt* aus Alkohol umkrystallisiert (J., *B.* **10**, 1926; vgl. ELLINGER, *H.* **29**, 337). — Nadeln oder längliche Platten (aus Alkohol). F: 182° (J., *B.* **10**, 1927), 184° (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, *B.* **30**, 2881), 188—189° (S.). Unlöslich in kaltm Wasser (S.), äußerst schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther, leichter löslich in Essigester, am leichtesten in heißem Alkohol (J., *B.* **10**, 1927). $[\alpha]_D^{20}$: +8,5° (in schwach natronalkalischer Lösung, enthaltend ca. 20% der Säure), +9,29° (in schwach natronalkalischer Lösung, enthaltend ca. 10% Säure), +8,87° (in schwach kalialkalischer Lösung, enthaltend ca. 10% Säure) (S.); +7,85° (0,4561 g Substanz gelöst in 1,5 ccm n-Kalilauge und 2,7 ccm Wasser) (E. FISCHER, *B.* **34**, 456). — Zerfällt bei kurzem Kochen mit starker Salzsäure in Monobenzoylornithin und Benzoesäure (J., *B.* **11**, 408), bei anhaltendem Kochen in Ornithin und Benzoesäure (J., *B.* **10**, 1927; **11**, 408). Schwache Säure; die Salze der Schwermetalle sind unlöslich (J., *B.* **10**, 1927). — $Ca(C_{19}H_{19}O_4N_2)_2$. *B.* Durch Zusatz von $CaCl_2$ zu einer Lösung von ornithursaurem Ammoniak und Kochen der Lösung (J., *B.* **11**, 406). Mikroskopische Nadeln. In kaltem und heißem Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol und Äther unlöslich (J., *B.* **11**, 406; S.). — $Ba(C_{19}H_{19}O_4N_2)_2$. Pulver. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (J., *B.* **11**, 406).

In alkalischer Lösung linksdrehende α.δ-Bis-benzamino-n-valeriansäure, N.N'-Dibenzoyl-l-ornithin, l-Ornithursäure $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man spaltet dl-Ornithursäure mittels Brucins, wie im vorangehenden Artikel beschrieben, und stellt aus der Mutterlauge des Brucinsalzes der d-Ornithursäure das Cinchoninsalz der l-Ornithursäure dar, zerlegt es mit Natronlauge und fällt aus dem Filtrat mit Salzsäure die l-Ornithursäure aus (SÖRENSEN, *C.* **1905 II**, 461). — F: 189° (korr.). Krystallform und Löslichkeit wie bei der d-Säure. $[\alpha]_D^{20}$: −9,22 (in schwach natronalkalischer Lösung, enthaltend 10% der Säure). — $Ca(C_{19}H_{19}O_4N_2)_2$. Nadeln.

Inakt. α.δ-Bis-benzamino-n-valeriansäure, N.N'-Dibenzoyl-dl-ornithin, dl-Ornithursäure $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver α.δ-Diamino-valeriansäure und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (E. FISCHER, *B.* **34**, 462). Aus inaktiver α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (E. F., ZEMPLÉN, *B.* **42**, 1026). — Nadeln (aus ca. 12 Tln. Alkohol). F: 187—188° (korr.) (E. F.). Spaltung in die optisch aktiven Komponenten: SÖRENSEN, *C.* **1905 II**, 460. — $Ca(C_{19}H_{19}O_4N_2)_2$ (nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum) (E. F.). Krystallisiert mit Krystallwasser (SÖRENSEN, *C.* **1905 II**, 461).

Dibenzoylderivat der in saurer Lösung rechtsdrehenden α-Amino-δ-guanidino-n-valeriansäure, Dibenzoyl-d-arginin $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_{12}O_2N_4(CO \cdot C_6H_5)_2$ s. Bd. IV, S. 423.

Inakt. ε-Amino-α-benzamino-n-capronsäure, $N^α$-Benzoyl-dl-lysin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, *B.* **42**, 844. — *B.* Aus dl-Lysursäure (S. 267) durch partielle Verseifung mit kochender Salzsäure

(E. FISCHER, WEIGERT, *B.* **35**, 3776). — Nadeln. Der Schmelzpunkt schwankt zwischen 235° und 249° (E. F., W.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform (E. F., W.). — Wird in saurer Lösung durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt (v. B.).

Inakt. α-Amino-ε-benzamino-n-capronsäure, N^{ε}-Benzoyl-dl-lysin $C_{13}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-ε-benzamino-n-capronsäure und der 20-fachen Menge gesättigten wäßr. Ammoniaks bei mehrtägigem Stehen (v. BRAUN, *B.* **42**, 843). — Kryställchen (aus Wasser). Schmilzt schnell erhitzt bei 268°, sehr langsam erhitzt bei 263°. 1 Tl. löst sich in 60 Tln. siedendem Wasser oder in 150 Tln. Wasser von Zimmertemperatur; unlöslich in Alkohol und Äther. Wird durch Phosphorwolframsäure in saurer Lösung gefällt. — Gibt mit Salzsäure bei 115° dl-Lysin, bei der Benzoylierung in alkal. Lösung dl-Lysursäure (s. u.).

Akt. α.ε-Bis-benzamino-n-capronsäure, N.N'-Dibenzoyl-d-lysin, d-Lysursäure $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von d-Lysin mit Benzoylchlorid und Natronlauge; zur Reinigung wird das Bariumsalz dargestellt (DRECHSEL, *B.* **28**, 3190). — *Darst.*: LAWROW, *H.* **28**, 585. — Krystallpulver (aus der alkoh. Lösung durch allmählichen Zusatz von Wasser). F: 144—145° (WILDENOW, *H.* **25**, 523). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser (D.). — $NaC_{20}H_{21}O_4N_2 + C_{20}H_{22}O_4N_2 + H_2O$. F: 108—109°; 10,2 Tle. lösen sich in 1000 Tln. kaltem Wasser (W.). — $AgC_{20}H_{21}O_4N_2 + {}^1/_2 H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (W.). — $Sr(C_{20}H_{21}O_4N_2)_2 + 2 C_{20}H_{22}O_4N_2 + 2 H_2O$. Nadeln. F: 137—138°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (W.). — $Sr(C_{20}H_{21}O_4N_2)_2 + H_2O$. Krystallinisch (W.). — $Ba(C_{20}H_{21}O_4N_2)_2 + 2 C_{20}H_{22}O_4N_2 + 2 H_2O$. Nadeln. F: 144—148°; verliert das Krystallwasser erst bei 144°; fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol (W.). — $Ba(C_{20}H_{21}O_4N_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. F: 168°; leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Wasser (W.).

Inakt. α.ε-Bis-benzamino-n-capronsäure, N.N'-Dibenzoyl-dl-lysin, dl-Lysursäure $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Lysin durch Benzoylchlorid und Natronlauge (E. FISCHER, WEIGERT, *B.* **35**, 3776). Aus inakt. α-Amino-ε-benzamino-n-capronsäure (s. o.) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **42**, 845). — Plättchen (aus Aceton). F: 145—146° (korr.) (E. F., W.; v. B.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, Äther, Benzol (E. F., W.). — Gibt bei partieller Verseifung mit kochender Salzsäure ε-Amino-α-benzamino-n-capronsäure (E. F., W.).

Bis-[γ-benzamino-propyl]-essigsäure $C_{22}H_{26}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem salzsauren Salz der Bis-[γ-amino-propyl]-essigsäure (Bd. IV, S. 462) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (REISSERT, *B.* **26**, 2143). — Krystalle (aus Wasser). F: 149,5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol. — $AgC_{22}H_{25}O_4N_2$. Unlöslich in kochendem Wasser.

N.N'-Dibenzoyl-mesodiaminobernsteinsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln der alkal. Lösung von Mesodiaminobernsteinsäure (Bd. IV, S. 486) mit Benzoylchlorid (FARCHY, TAFEL, *B.* **26**, 1986). — Krystallkörner (aus 50%iger Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung gegen 213°. Fast unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol.

N.N'-Dibenzoyl-dl-diaminobernsteinsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der dl-Diaminobernsteinsäure (Bd. IV, S. 487) durch Benzoylieren (FARCHY, TAFEL, *B.* **26**, 1989). — Wasserhaltige Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Enthält nach dem Trocknen im Vakuum 1 Mol. H_2O. Schmilzt bei 182° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol und in Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

α.α'-Bis-benzamino-adipinsäure $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Diamino-adipinsäure (Bd. IV, S. 496) und Benzoylchlorid in schwach alkal. Lösung (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 302; *C.* **1908** II, 684). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 270—275° (Zers.) (MAQUENNEscher Block). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

α.α'-Bis-benzamino-pimelinsäure $C_{21}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Diamino-pimelinsäure (Bd. IV, S. 497) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (S., A., *H.* **56**, 288, 301; *C.* **1908** II, 684). — Nadeln (aus 25%igem Alkohol). F (unscharf): 220° (MAQUENNEscher Block). In Wasser fast unlöslich, in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin schwer löslich, in Alkohol, Aceton, Essigester leicht löslich.

Bis-[γ-benzamino-propyl]-malonsäure $C_{23}H_{26}O_6N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Man kocht Bis-[γ-phthalimido-propyl]-malonsäure-diäthylester mit Kalilauge, säuert an, filtiert nach einiger Zeit von ausgeschiedener Phthalsäure ab und schüttelt

die entstandene, im Filtrat befindliche Bis-[γ-amino-propyl]-malonsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (REISSERT, *B.* 26, 2141). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 188—189° (korr.). Sehr schwer löslich. — $Ag_2C_{23}H_{24}O_6N_2$. Flockiger Niederschlag. — $BaC_{23}H_{24}O_6N_2$. Krystallinischer Niederschlag.

α-Benzimino-β-[S-äthyl-isothioureido]-propionsäure bezw. **α-Benzamino-β-[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure** $C_{13}H_{15}O_3N_3S$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)(NH_2)$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CO_2H):CH\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)(NH_2)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn 2-Äthylthio-4-oxo-5-benzimino-pyrimidin-tetrahydrid (Syst. No. 3636) mit Natronlauge gekocht wird (JOHNSON, *Am.* 34, 202). — $NaC_{13}H_{14}O_3N_3S + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (Zers.). Bei Einw. von Säuren auf das Natriumsalz wird das erwähnte Pyrimidinderivat zurückerhalten.

l) Kuppelungsprodukte aus Benzamid und anorganischen Säuren vom Typus $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot Ac$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NR\cdot Ac$.

N-Chlor-benzamid, Benz-chloramid $C_7H_6ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Durch Einw. von Chlorkalklösung auf eine mit Essigsäure angesäuerte Benzamidlösung (BENDER, *B.* 19, 2274). Entsteht auch aus Benz-bromamid und konz. Salzsäure (LINEBARGER, *Am.* 16, 218). — *Darst.* Man trägt 1 Mol.-Gew. Benzamid in eisgekühlte Natriumhypochloritlösung, aus 2 At.-Gew. Chlor und 2¼ Mol.-Gew. NaOH hergestellt, ein; die Temperatur soll 6—8° nicht überschreiten; zum Schluß säuert man mit verd. Essigsäure an (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* 35, 2750; vgl. MOHR, *J. pr.* [2] 73, 230). Man reinigt das Rohprodukt durch Auflösen in eiskalter n- bis 2n-Alkalilauge (100—110% der theoretischen Menge) und Ausfällen der filtrierten Lösung mit verd. Essigsäure (MOHR, *J. pr.* [2] 72, 298). — Prismen (aus Wasser). F: 117° (korr.) (G., R.), 116° (B.), 113° (L.). Unlöslich in Alkohol und Benzol (L.). Die Lösung in kaltem Wasser reagiert gegen Lackmus sauer, bleicht aber diesen Farbstoff nicht (M., *J. pr.* [2] 72, 301). Benz-chloramid liefert bei Einw. von 1 Mol.-Gew. 10%iger Natronlauge fast quantitativ N.N'-Diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1627) (G., R.). Läßt man eine Lösung von Benz-chloramid in 1 Mol.-Gew. n-Kalilauge in siedendes Wasser tropfen, so erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff und N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (Syst. No. 1628), wobei als Zwischenprodukt Phenylisocyanat (Syst. No. 1640) auftritt (M., *J. pr.* [2] 72, 303). Beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge gibt Benz-chloramid glatt Anilin (G., R.). Als Zwischenprodukt bei der Einw. von überschüssigem Alkali auf Benz-chloramid treten phenylcarbamidsaure Salze (Syst. No. 1623) auf (M., *J. pr.* [2] 73, 229, 235). Benz-chloramid geht beim Erwärmen mit methylalkoholischem Natriummethylat in N-Phenyl-carbamidsäure-methylester über (JEFFREYS, *Am.* 22, 18). Bei der Einw. von Diazomethan auf Benz-chloramid entsteht N-Chlor-benziminomethyläther (S. 271) (STIEGLITZ, SLOSSON, *B.* 34, 1614).

N-Chlor-N-methyl-benzamid, N-Methyl-benz-chloramid $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NCl\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Calcium- oder Natriumhypochlorit auf N-Methyl-benzamid in Alkohol, verd. Essigsäure oder Wasser (SLOSSON, *Am.* 29, 310). Aus N-Methyl-benzamid in Wasser durch Chlorwasser unter Eiskühlung (SL.). — Farbloses Öl, das auch bei —16° nicht erstarrt und nicht unzersetzt destillierbar ist.

N-Chlor-N-äthyl-benzamid, N-Äthyl-benz-chloramid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NCl\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt eine gesättigte alkoh. Lösung von N-Äthyl-benzamid bei ca. 10° in das 10-fache Volumen Chlorwasser tropfen (SLOSSON, *Am.* 29, 309). — Nadeln (aus Wasser). F: 53,5° (STIEGLITZ, SL., *P. Ch. S.* No. 217; SL.). Löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser (SL.). Ist sehr beständig (SL.).

N-Chlor-dibenzamid, Dibenzoyl-chloramin $C_{14}H_{10}O_2NCl = (C_6H_5\cdot CO)_2NCl$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf das in Chloroform suspendierte Silbersalz des Dibenzamids (S. 214) (STIEGLITZ, EARLE, *Am.* 30, 420). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86°. — Wird durch Wasser leicht zu Dibenzamid und HOCl hydrolysiert.

N.N'-Dichlor-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-äthylendiamin (S. 262) in Eisessig und Chlorkalklösung (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 385). — Vierseitige Platten (aus Chloroform). F: 162°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform.

N.N'-Dichlor-N.N'-dibenzoyl-trimethylendiamin $C_{17}H_{16}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-trimethylendiamin in Eisessig und Chlorkalklösung (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 388). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 84°. Sehr leicht löslich in Chloroform. Explosiv.

N-Brom-benzamid, Benz-bromamid $C_7H_6ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzamid mit 1 Mol.-Gew. Brom und 3 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge bei 7—8°; man fällt die Lösung mit verd. Essigsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 8, 188; HANTZSCH,

A. **296**, 86). — Tafeln (aus Benzol). F: 130—133° (HA.), 125—133° (Zers.) (Ho., v. DORP). Schwer löslich in kaltem Benzol, sehr leicht in Äther, Chloroform und Eisessig (Ho., v. DORP). — Bei Abwesenheit freier Alkalien bildet die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (VAN DAM, ABERSON, *R.* **19**, 330). Einw. von 1 Mol.-Gew. Alkali bei 55°: FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 420. Geschwindigkeit der Umwandlung durch Alkali verschiedener Konzentrationen: VAN DAM, A. Gibt bei Behandlung mit methylalkoholischem Natriummethylat N-Phenyl-carbamidsäure-methylester (FOLIN, *Am.* **19**, 324). Bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht als Hauptprodukt der N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff neben N-Phenyl-carbamidsäure-äthylester und Benzamid (SWARTZ, *Am.* **19**, 298). Bei der Einw. auf Natriumbenzamid entsteht N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff neben anderen Produkten (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 398).

N.N'-Dibrom-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-äthylendiamin in Eisessig und unterbromiger Säure in Wasser (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 385). — Hellgelbe vierseitige Platten (aus Chloroform). F: 180—182°. Schwer löslich in Chloroform.

Benzamid-N-sulfonsäure, Schwefelsäure-benzoylamid, N-Benzoyl-sulfamidsäure $C_7H_7O_4NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Das Benzamidsalz der Benzamid-N-sulfonsäure entsteht beim Eintragen von 10 g Benzamid in ein Gemisch von 30 g Essigsäureanhydrid und 4 g konz. Schwefelsäure (BÜHNER, *A.* **333**, 284). — $AgC_7H_6O_4NS$. *B.* Man übergießt 3,2 g des Benzamidsalzes mit 20 ccm kaltem Wasser, entfernt das Benzamid durch Ausäthern, gibt die wäßr. Lösung zu frisch bereitetem Silberoxyd (aus 1,7 g $AgNO_3$) und erwärmt, bis die Flüssigkeit neutral reagiert; dann versetzt man mit dem gleichen Vol. Aceton, filtriert vom Ungelösten, dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne und wiederholt diese Behandlung noch einmal (B.). Blättchen. — $Ag_2C_7H_5O_4NS$. *B.* Man übergießt 3,2 g des Benzamidsalzes mit 20 ccm kaltem Wasser, entfernt das Benzamid durch Ausäthern, fügt eine Lösung von 3,4 g $AgNO_3$ in 10 ccm Wasser hinzu und versetzt tropfenweise mit NaOH; das Silberoxyd geht zuerst in Lösung, dann fällt das Silbersalz in Blättchen aus (B.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Die Lösung bläut Lackmus. — Benzamidsalz $C_7H_7ON + C_7H_7O_4NS$. *B.* s. o. Krystalle. F: 145—146°. In kaltem Wasser klar löslich, scheidet aber nach wenigen Sekunden Benzamid ab. Zerfällt bei der Einw. von alkoh. Kali in Benzamid und äthylschwefelsaures Kalium (B.). — Anilinsalz s. Syst. No. 1598.

Tribenzoyl-trisulfimid $C_{21}H_{15}O_9N_3S_3 = O_2S{<}{N(CO\cdot C_6H_5)-SO_2 \atop N(CO\cdot C_6H_5)-SO_2}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Digerieren von Benzoylchlorid und Trisulfimidsilber in Benzol oder Chloroform (HANTZSCH, HOLL, *B.* **34**, 3445). — Prismen. F: 112°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

N-Nitroso-N-methyl-benzamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Beim Übersättigen einer äther. Lösung von N-Methyl-benzamid mit salpetriger Säure (v. PECHMANN, *B.* **28**, 855 Anm. 4). — Stechend riechendes, rötlichgelbes Öl. Kp: 196—197°.

β-[Benzoyl-nitramino]-γ.γ-dimethyl-α-butylen $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Pinacolinnitrimins (Bd. I, S. 695) und Benzoylchlorid in siedendem absol. Äther (SCHOLL, *A.* **338**, 34). — Gelbes Öl.

Phosphorsäure-benzoylamid, N-Benzoyl-phosphamidsäure $C_7H_8O_4NP = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man behandelt das innige Gemisch von 24,2 g Benzamid und 41,8 g PCl_5 schnell mit 100 g Benzol, erwärmt das Ganze sofort 20 Minuten auf 50° und läßt das Produkt 12 Stdn. an der Luft stehen; die Lösung des entstandenen Dichlorids (s. u.) in Aceton läßt man in Gegenwart der berechneten Menge Wasser eindunsten (TITHERLEY, WORRALL, *Soc.* **95**, 1151, 1153). — Krystalle (aus Methylalkohol und Benzol). F: 157—158°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform, Essigester. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzamid und H_3PO_4.

Phosphorsäure-dichlorid-benzoylamid, N-Benzoyl-phosphamidsäure-dichlorid $C_7H_6O_2NCl_2P = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Farblose Tafeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 110—115°; gewöhnlich bei 110° unter Zersetzung, die schon unter 100° beginnt; zerfällt bei 120° schnell in HCl, Benzonitril, $POCl_3$ und Phosphorsäure (T., W., *Soc.* **95**, 1151). Unlöslich in kaltem Benzol, Petroläther, schwer löslich in heißem Benzol, kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich löslich in Aceton (T., W.). — Wird durch warme Lösungsmittel zersetzt (T., W.). In feuchten Lösungsmitteln entsteht schnell Phosphorsäure-benzoylamid T., W.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzamid, HCl und H_3PO_4 (T., W.). Mit Anilin entsteht je nach den Bedingungen Phosphorsäure-benzoylamid-phenylimid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot PO(:N\cdot C_6H_5)$ (Syst. No. 1667) oder Phosphorsäure-chlorid-phenylamid-benzoylamid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot POCl\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1667) (T., W.).

m) Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure, Ammoniak und Halogenwasserstoffsäuren vom Typus $C_6H_5 \cdot CHlg_2 \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CHlg_2 \cdot NR_2$.

Benzamidchlorid, α.α-Dichlor-benzylamin $C_7H_7NCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Benzonitril in absol. Äther oder Benzol (PINNER, KLEIN, *B.* **10**, 1891). — $PtCl_4$ fällt aus dieser Lösung ein gelbes Doppelsalz, dessen Menge sich bei weiterem Einleiten von HCl stark vermehrt, das nur bei Gegenwart von HCl beständig ist, an trockener Luft aber bald in seine Bestandteile zerfällt.

N.N-Dimethyl-benzamidchlorid, Dimethyl-[α.α-dichlor-benzyl]-amin $C_9H_{11}NCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-benzamid und flüssigem Phosgen (HALLMANN, *B.* **9**, 846). — Zerfließliche Krystalle. F: 36°. — Gibt mit Wasser HCl und N.N-Dimethylbenzamid.

Benzamidbromid, α.α-Dibrom-benzylamin $C_7H_7NBr_2 = C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in erwärmtes Benzonitril (ENGLER, *A.* **149**, 307). — Krystallinisch. F: 70°. Zerfällt mit Wasser in HBr und Benzamid.

Benzamidjodid, α.α-Dijod-benzylamin $C_7H_7NI_2 = C_6H_5 \cdot CI_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von 10 g Benzonitril mit 47 g 70%iger Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2536). — Citronengelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 135—140°. Schwer löslich unter Zersetzung in Äther, Eisessig und Benzol, leichter in Alkohol. — Beim Erhitzen mit Phenol auf 130° entsteht Benzaurin (Bd. VI, S. 1145). Wird von Anilin in HI und Benzonitril zerlegt.

n) Verbindungen, die sich von der Isoform des Benzamids (Benzimidsäure) $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OH$ ableiten.

Benziminomethyläther $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei Einw. von HCl auf ein Gemisch von Benzonitril und Methylalkohol; man zersetzt es mit K_2CO_3 (WHEELER, *Am.* **17**, 398). Der Benziminomethyläther entsteht bei Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Benzamids in trocknem Äther (WH., *Am.* **17**, 397). Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat in Benzol auf Benzamid (BÜHNER, *A.* **333**, 292). — Benziminomethyläther bleibt bei —30° flüssig (WH., *Am.* **17**, 397). Kp_{14-15}: 95—97° (BÜ.); Kp_{13}: 96° (WH., WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 68). Ist in reinem Zustand monatelang ohne Veränderung haltbar (WH., WA., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,8 \times 10^{-9}$ (STIEGLITZ, *Am.* **39**, 181; vgl. DERBY, *Am.* **39**, 453). — Gibt bei längerem Erhitzen im evakuierten Rohr erst auf 250°, dann auf 270—280° Methylalkohol, Benzonitril und wenig Kyaphenin (Syst. No. 3818) (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1471). Liefert mit Brom N-Brom-benziminomethyläther (S. 271), mit Jod N-Jod-benziminomethyläther (S. 271) (WH., WA., *Am.* **19**, 138). Wird von Wasser langsam in Methylalkohol und Benzamid zerlegt (WH., *Am.* **17**, 398). Geschwindigkeit der Zersetzung in Benzonitril und Methylalkohol durch Alkali: SCHLESINGER, *Am.* **39**, 744. Hydrolyse des Hydrochlorids und Zersetzung in Methylbenzoat und Salmiak durch Wasser: SCH., *Am.* **39**, 733. Durch Einw. von Methyljodid auf Benziminomethyläther entstehen N-Methyl-benzamid, Benzamid, Benzonitril und etwas Kyaphenin (WH., *Am.* **23**, 138). Reagiert mit Acetylchlorid unter Bildung von N-Acetyl-benziminomethyläther (WH., WA., *Am.* **19**, 137). Beim Erwärmen mit o-Amino-phenol entsteht 2-Phenyl-benzoxazol (Syst. No. 4199) (WH., *Am.* **17**, 399), beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin 2-Phenyl-benzimidazol (WH., *Am.* **17**, 401). - Methylschwefelsaures Salz $C_8H_9ON + CH_4O_4S$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Hygroskopisch; F: 108—111°; sehr leicht löslich in Wasser (BÜ.). — Pikrat $C_8H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Prismen. F: 163° (WH., WA., M.). — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag (WH., *Am.* **17**, 397).

N-Methyl-benziminomethyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-benzimidchlorid (S. 274) und Natriummethylat neben N.N'-Dimethyl-N-benzoylbenzamidin (LANDER, *Soc.* **83**, 324). — Farblose aminähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 203—206°; Kp_{12}: 94—95° (L., *Soc.* **83**, 324). — Bleibt beim Erhitzen auf 200° nahezu unverändert, wird aber bei 250—270° zu N.N-Dimethyl-benzamid umgelagert; in Gegenwart von CH_3I findet diese Umlagerung vollständig schon bei 100° statt (L., *Soc.* **83**, 407). Erwärmen mit Anilin liefert N-Methyl-N'-phenyl-benzamidin (Syst. No. 1611) (L., *Soc.* **83**, 324). — Verbindung mit HCl (nicht rein erhalten). Schmilzt bei 65—70° unter Zersetzung in Methylchlorid und N-Methyl-benzamid (L., *Soc.* **83**, 324).

N-Äthyl-benziminomethyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-benzimidchlorid und Natriummethylat in Ligroin (LANDER, *Soc.* **83**, 323). — Flüssig. Kp_{760}: 209—212°; Kp_{11}: 97—100°.

N-Acetyl-benziminomethyläther $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Benziminomethyläther und Acetylchlorid (WHEELER, WALDEN, *Am.* **19**, 137). — Flüssig.

Kp_{15}: 139°. — Beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol entsteht Acetylbenzamid.

N-Benzoyl-benziminomethyläther $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 2 Mol.-Gew. Benziminomethyläther in äther. Lösung (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 69). — Kp_{12}: 210—212°. Spaltet mit HCl oder an der Luft Dibenzamid ab.

N-Äthoxalyl-benziminomethyläther $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxalylchlorid (7,7 g) und Benziminomethyläther (15,4 g) in Äther (WH., WA., M., *Am.* **20**, 70). — Kp_{14}: 192°. — Gibt an der Luft oder beim Kochen mit Wasser Benzoesäureester und Oxamäthan (Bd. II, S. 544).

N-Carbäthoxy-benziminomethyläther $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Benziminomethyläther und Chlorameisensäure-äthylester in äther. Lösung (WH., WA., M., *Am.* **20**, 69). — Öl. Kp_{14}: 155°. — Gibt mit verd. kalter Salzsäure N-Benzoylurethan (S. 215).

N-Chlor-benziminomethyläther $C_8H_8ONCl = C_6H_5 \cdot C(:NCl) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf N-Chlor-benzamid (STIEGLITZ, SLOSSON, *B.* **34**, 1615).

N-Brom-benziminomethyläther $C_8H_8ONBr = C_6H_5 \cdot C(:NBr) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei Behandlung von Benziminomethyläther mit Brom (WHEELER, WALDEN, *Am.* **19**, 138). — Hellgelbes Öl, welches unter 20 mm Druck destilliert werden kann.

N-Jod-benziminomethyläther $C_8H_8ONI = C_6H_5 \cdot C(:NI) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei Erwärmung von Benziminomethyläther mit Jod auf dem Wasserbade (WH., WA., *Am.* **19**, 139). — Hellgelbes Öl. Läßt sich auch bei 13 mm Druck nicht unzersetzt destillieren.

Benziminoäthyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. HCl in ein äquimolekulares Gemisch von Benzonitril und Alkohol unter Kühlung (PINNER, *B.* **16**, 1654; PI., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 53). Man zersetzt das Hydrochlorid mit Pottaschelösung (PI., Die Imidoäther, S. 54). Bei mehrtägigem Stehen von Benzamidsilber mit überschüssigem Äthyljodid in der Kälte (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 105). Durch Erhitzen von Benzamid mit Äthyljodid und Ag_2O (LANDER, *Soc.* **77**, 736). — Öl. Kp_{15}: 101—102° (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 71). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $11,0 \times 10^{-9}$ (STIEGLITZ, *Am.* **39**, 181; vgl. DERBY, *Am.* **39**, 451). — Benziminoäthyläther liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung Benzaldehyd, Ammoniak und Alkohol (HENLE, *B.* **35**, 3041). Beim Behandeln von Benziminoäthyläther-hydrochlorid mit Natriumhypochloritlösung entsteht N-Chlor-benziminoäthyläther (S. 272), mit Natriumhypobromitlösung N-Brom-benziminoäthyläther (S. 273) (ST., *Am.* **18**, 755, 760). Das Hydrochlorid setzt sich mit alkoh. Ammoniak zu salzsaurem Benzamidin (S. 282) um (PINNER, Die Imidoäther, S. 152). Benziminoäthyläther liefert beim Eintragen in eine konz. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin Äthyl-anti- und synbenzhydroximsäure $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (S. 311, 312), neben salzsaurem Benzamidoxim (LOSSEN, *B.* **17**, 1587; *A.* **252**, 211; vgl. PI., *B.* **17**, 185). Hydrazinhydrat erzeugt mit Benziminoäthyläther zunächst Benzamidrazon („Benzenylhydrazidin") $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH_2$ (S. 328), dann „Dibenzenylhydrazidin" $[C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH—]_2$ (S. 329); durch Umwandlung des „Benzenylhydrazidins" entsteht ferner unter dem Einfluß einer geringen Menge überschüssigen freien Hydrazins 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 4026), unter dem Einfluß von Alkali und Luftsauerstoff 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-dihydrid (Syst. No. 3812); das „Dibenzenylhydrazidin" geht infolge Ammoniakabspaltung leicht in 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) über; das 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid-(1.2) oxydiert sich leicht zu 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4027), z. T. isomerisiert es sich zu 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416) (Syst. No. 3813) (PINNER, *B.* **30**, 1871; *A.* **297**, 221; vgl. PI., *B.* **26**, 2128; **27**, 985). Ferner wurde bisweilen noch das Auftreten von „Benzoylbenzenylhydrazidin" $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 329) festgestellt (PI., *B.* **26**, 2128; **27**, 985). Einmal wurde auch die Verbindung $C_{14}H_{17}O_2N_3$ (S. 272) erhalten (PI., *B.* **26**, 2314; *A.* **297**, 270). Hydrolyse des Benziminoäthyläther-hydrochlorids und Geschwindigkeit der Zersetzung in Äthylbenzoat und Salmiak durch Wasser: MC KEE, *Am.* **26**, 262; MC CRACKEN, *Am.* **39**, 591; SCHLESINGER, *Am.* **39**, 722. Geschwindigkeit der Zersetzung des Benziminoäthyläthers in Benzonitril und Äthylalkohol durch Alkali: SCHLESINGER, *Am.* **39**, 750. Benziminoäthyläther gibt mit H_2S in Äther Monothiobenzoesäure-O-äthylester (Syst. No. 939), bei längerem Stehen Thiobenzamid (MATSUI, *C.* **1909** II, 423). — Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid N-Äthyl-benzamid (WH., JOHNSON, *Am.* **21**, 190). Reagiert mit Acetylchlorid in äther. Lösung unter Bildung von N-Acetyl-benziminoäthyläther (WH., WA., *Am.* **19**, 138). Gibt mit Äthoxalylchlorid in Äther N-Äthoxalyl-benziminoäthyläther (WH., WA., ME., *Am.* **20**, 73). Beim Erhitzen von Benziminoäthyläther mit Acetessigester entsteht 6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-

pyrimidin-dihydrid (Syst. No. 3569), neben Benzoesäureäthylester (PI., *B.* 23, 3820). Benziminoäthyläther vereinigt sich mit Phenylsenföl zu der Verbindung $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (WH., SANDERS, *Am. Soc.* 22, 372). Benziminoäthyläther-hydrochlorid reagiert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in absol. Alkohol bei 8-tägigem Stehen unter Bildung von Formazylbenzol $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$ (PINNER, *B.* 17, 183; PI., Die Imidoäther, S. 207; v. PECHMANN, *B.* 27, 1690) und Phenyl-benzamidrazon („Benzenyl-phenylhydrazidin") $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2013) (VOSWINCKEL, *B.* 36, 2484). — $C_9H_{11}ON + HCl$. Durchsichtige Prismen. Zerfällt bei 118—120° in C_2H_5Cl und Benzamid (PI., *B.* 16, 1655). — $C_9H_{11}ON + HgCl_2$. Farblose Nadeln (WH., WA., ME.).

Verbindung $C_{14}H_{17}O_2N_3$. *B.* Wurde einmal unter den Produkten der Einw. von Hydrazin auf Benziminoäthyläther erhalten (PINNER, *B.* 26, 2134; *A.* 297, 270). — Krystalle (aus Essigester). Schmilzt bei schnellem Erhitzen unterhalb 70°, bei langsamem Erhitzen bei 131° unter vorherigem Verlust von Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton.

Benzimino-[β-chlor-äthyl]-äther $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei ½-stdg. Einleiten von HCl bei 0° in ein Gemisch aus 5 g Benzonitril und 4 g β-Chlor-äthylalkohol; es gibt mit Alkali den freien Äther (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 2384). — Öl. Leicht zersetzlich (G., N.). — Liefert beim Verdunsten der äther. Lösung über Schwefelsäure das Hydrochlorid des Benzimino-[β-chlor-äthyl]-äthers und 2-Phenyl-oxazolin $C_6H_5 \cdot C\langle{N \cdot CH_2 \atop O \cdot CH_2}\rangle$ (G., N.). Dieselben Verbindungen entstehen zunächst auch beim Erwärmen von Benzimino-[β-chlor-äthyl]-äther auf dem Wasserbade, bei längerem Erwärmen tritt dann (unter intermediärer Bildung von salzsaurem 2-Phenyl-oxazolin) N-[β-Chloräthyl]-benzamid auf (W. WISLICENUS, KÖRBER, *B.* 35, 167). Das Hydrochlorid zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Benzamid und Äthylenchlorid und beim Erwärmen seiner wäßr. Lösung in Benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester und Salmiak (G., N.). Beim Kochen mit Natronlauge gibt Benzimino-[β-chlor-äthyl]-äther Benzonitril und 2-Phenyl-oxazolin (G., N.). — $C_9H_{10}ONCl + HCl$. Schmilzt unter Zersetzung bei 147—148° (G., N.). — Pikrat $C_9H_{10}ONCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (G., N.). — $2C_9H_{10}ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Schuppen. Schmilzt unter Zersetzung bei 180° (G., N.).

N-Äthyl-benziminoäthyläther $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-benzimidchlorid und Natriumäthylat in Ligroin (LANDER, *Soc.* 83, 321). — Farblose, alkylaminähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 221—223°; Kp_{12}: 106—107°; zersetzt sich mit wäßr. Salzsäure in Äthylbenzoat und Äthylamin. Das Hydrochlorid zersetzt sich beim Erhitzen in Äthylchlorid und N-Äthyl-benzamid. — Hydrochlorid. Ölig.

N-Acetyl-benziminoäthyläther $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benziminoäthyläther und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid in äther. Lösung (WHEELER, WALDEN, *Am.* 19, 138). — Flüssig. Kp_{17}: 156° (WH., WA., METCALF, *Am.* 20, 71). — Gibt mit verd. Schwefelsäure N-Acetyl-benzamid (WH., WA.), mit Benzoylchlorid bei 100—120° Tribenzamid (S. 214) (WH., WA., M.).

N-Propionyl-benziminoäthyläther $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benziminoäthyläther und Propionylchlorid in Äther (WH., WA., ME., *Am.* 20, 72). — Kp_{17}: 161—162°.

N-Butyryl-benziminoäthyläther $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyrylchlorid und Benziminoäthyläther in Äther (WH., WA., ME., *Am.* 20, 72). — Kp_{16}: 167°.

N-Benzoyl-benziminoäthyläther $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Mol.-Gew. Benziminoäthyläther und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in äther. Lösung (WHEELER, WALDEN, *Am.* 19, 136). Aus Dibenzamidsilber (S. 214) und Äthyljodid in Äther (WH., WA., METCALF, *Am.* 20, 73). — Spießige oder rhomboide Krystalle. F: 65° (WH., WA.). Wird durch kalte Alkalien nicht verändert (WH., WA.). — Gibt beim Erhitzen in trocknem Ammoniak Benzonitril, Kyaphenin (Syst. No. 3818), Benzamid und Alkohol (WH., WA., M.). Wird von Schwefelsäure in Dibenzamid übergeführt (WH., WA.; WH., WA., M.). Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid erhält man Tribenzamid (S. 214) (WH., WA., M.).

N-Äthoxalyl-benziminoäthyläther $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benziminoäthyläther und Äthoxalylchlorid in Äther (WH., WA., M., *Am.* 20, 73). — Kp_{11}: 190—195°. — Zersetzt sich leicht in Oxamäthan (Bd. II, S. 544) und Äthylbenzoat.

N-[Benzoyl-thiocarbaminyl]-benziminoäthyläther $C_{17}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benziminoäthyläther und Benzoyl-isothiocyanat (S. 222) (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* 22, 374). — Nadeln. F: 131—132°.

N-Chlor-benziminoäthyläther $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot C(:NCl) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 5 g salzsaurem Benziminoäthyläther in eine NaOCl-Lösung (erhalten durch Einleiten von 22—25 g Chlor in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von 20 g NaOH in

180 g Wasser). Man schüttelt mit Petroläther (Kp: 40—60°) aus und verdunstet die durch wenig festes Ätzkali entwässerte Petrolätherlösung (STIEGLITZ, *Am.* **18**, 755). — Öl. Kp_{16}: 130—132° (ST.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform (ST.). — Beim Kochen am Kühler erfolgt Zerlegung unter Bildung von Benzonitril, Benzamid und anderen Produkten (ST.). Wäßr. Alkalien sind in der Kälte ohne Einw.; Salzsäure zerlegt langsam in Chlor und Benziminoäthyläther (ST.). Einw. von KCN und von Zinkdiäthyl: SLOSSON, *Am.* **29**, 313.

N-Brom-benziminoäthyläther $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot C(:NBr)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Schütteln von 1,3 g salzsaurem Benziminoäthyläther mit NaBrO-Lösung (9,2 g Brom und 4,6 g NaOH, gelöst in 40 g Wasser) (STIEGLITZ, *Am.* **18**, 760). — Öl. — Beim Erhitzen für sich entweicht Benzonitril. Wird von Wasser langsam zersetzt unter Bildung von Benziminoäthyläther. Salzsäure scheidet sofort Brom aus, konz. wäßr. Ammoniak entwickelt Stickstoff.

Benziminopropyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzonitril und Propylalkohol mit HCl (DERBY, *Am.* **39**, 446). — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp_{765}: 232°; Kp_{12}: 115.5° (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 74). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $15,4\times 10^{-9}$ (D.). Geschwindigkeit der Zersetzung in Benzonitril und Propylalkohol durch Alkali: SCHLESINGER, *Am.* **39**, 753. — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. F: 125° (Zers.) (WH., WA., M.). — Pikrat. Citronengelbe Prismen. F: 261° (Zers.) (WH., WA., M.).

N-Acetyl-benziminopropyläther $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benziminopropyläther mit Acetylchlorid in Äther (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 74). — Kp_{13}: 153°. — Geht an der Luft oder durch Behandlung mit Säuren in N-Acetyl-benzamid über.

N-Benzoyl-benziminopropyläther $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{17}: 231—232,5° (WH., WA., ME., *Am.* **20**, 75). — Gibt mit verd. Salzsäure Dibenzamid (S. 213).

Benziminoisopropyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzonitril und Isopropylalkohol mit HCl (DERBY, *Am.* **39**, 446). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,8\times 10^{-8}$ (D.). Geschwindigkeit der Zersetzung in Benzonitril und Isopropylalkohol durch Alkali: SCHLESINGER, *Am.* **39**, 756.

Benziminoisobutyläther $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch äquimolekularer Mengen Isobutylalkohol und Benzonitril entsteht zunächst ein Dihydrochlorid $C_{11}H_{15}ON + 2HCl$; dieses verliert über NaOH 1 Mol. HCl unter Bildung des Monohydrochlorids $C_{11}H_{15}ON + HCl$. Den freien Benziminoisobutyläther erhält man beim Übergießen des Monohydrochlorids mit alkoh. Ammoniak, neben Salmiak, Benzamidin-hydrochlorid und Kyaphenin; man filtriert vom Salmiak ab, verdunstet das Filtrat im Vakuum und entzieht dem Rückstande durch Äther den Benziminoisobutyläther (PINNER, KLEIN, *B.* **10**, 1890; **11**, 5). Besser gewinnt man den freien Benziminoisobutyläther durch Zersetzung des Monohydrochlorids mit eiskalter 10%iger Natronlauge und Destillation unter vermindertem Druck (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 75). — Dickes Öl. Kp_{760}: 248—250°; Kp_9: 117,5—120° (WH., WA., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,25\times 10^{-8}$ (STIEGLITZ, *Am.* **39**, 181). — Geht beim Aufbewahren (P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 58), schneller beim Digerieren mit C_2H_5I (P., K., *B.* **11**, 9) zum größten Teil in Kyaphenin über. Das Monohydrochlorid zerfällt beim Erhitzen in Benzamid und Isobutylchlorid (P., K., *B.* **10**, 1892). Hydrolyse des Monohydrochlorids und Geschwindigkeit der Zersetzung in Isobutylbenzoat und Salmiak durch Wasser: MC CRACKEN, *Am.* **39**, 598. Das Rhodanid (s. u.) zerfällt mit warmem Wasser in Isobutylbenzoat und Ammoniumrhodanid (WH., SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 377). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt Benziminoisobutyläther N-Acetyl-benzamid (P., K., *B.* **11**, 9). — $C_{11}H_{15}ON + HCl$. Beginnt bei 135° unter Zersetzung (s. o.) zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser nur sehr langsam zersetzt (s. o.) (P., K., *B.* **10**, 1892). — $C_{11}H_{15}ON + H_2SO_4$. *B.* Aus dem salzsauren Salz und konz. Schwefelsäure (P., K., *B.* **11**, 10). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Rhodanid $C_{11}H_{15}ON + CHNS$. Nadeln. F: ca. 130° (WH., SA.). — $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (P., K., *B.* **10**, 1893).

N-Benzoyl-benziminoisobutyläther $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 54,5°; Kp_{15}: 228—235° (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 75).

N-[Acetyl-thiocarbaminyl]-benziminoisobutyläther $C_{14}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benziminoisobutyläther und Acetyl-isothiocyanat

(Bd. III, S. 173) (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 374). — Nadeln. F: 125—126°. — Gibt mit Salzsäure Acetylthioharnstoff (Bd. III, S. 191).

N-[Benzoyl-thiocarbaminyl]-benziminoisobutyläther $C_{19}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benziminoisobutyläther und Benzoyl-isothiocyanat (S. 222) (WH., S., *Am. Soc.* **22**, 375). — Nadeln. F: 120°. — Liefert mit Salzsäure N-Benzoyl-thioharnstoff (S. 219).

Jodmethylat des N-[Benzoyl-thiocarbaminyl]-benziminoisobutyläthers $C_{20}H_{23}O_2N_2IS = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 + CH_3I$. *B.* Aus N-[Benzoylthiocarbaminyl]-benziminoisobutyläther (s. o.) mit Methyljodid in Benzol (WH., S., *Am. Soc.* **22**, 375). — Prismen. F: 204—205°.

Benziminoisoamyläther $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,68 \times 10^{-8}$ (STIEGLITZ, *Am.* **39**, 166). Hydrolyse des Hydrochlorids und Geschwindigkeit der Zersetzung in Isoamylbenzoat und Salmiak durch Wasser: MC CRACKEN, *Am.* **39**, 601.

N-Carbäthoxy-benziminophenyläther $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Man verwandelt N-Benzoyl-urethan (S. 215) durch Behandlung mit PCl_5 in N-Carbäthoxy-benzimidchlorid $C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und läßt auf dieses Phenolnatrium in absol. Äther einwirken (HANTZSCH, *B.* **26**, 928). — F: 91°.

Benziminobenzhydryläther $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Säure $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1089) mit 33%iger Kalilauge (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1030). — *Darst.* Die äther. Lösung von 3 g Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) und 2 g Benzonitril wird mit Chlorwasserstoff gesättigt (J., F.). — Nadeln (aus Essigester). F: 172°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig.

Benzoesäure-[N-benzoyl-benzimidsäure]-anhydrid $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Benzonitril und Benzoesäure aus α-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) durch Benzolsulfonsäurechlorid in absol. Pyridin (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4304). — Prismen (aus Äther). Schmilzt bei 94—96°; zerfällt bei weiterem Erhitzen, bei Sonnenbelichtung oder bei Behandlung mit Natronlauge oder konz. Schwefelsäure in Benzonitril und Benzoesäure. Gibt mit alkoh. Kali Ammoniak und Benzoesäure.

Benzoesäure-[N-carbäthoxy-benzimidsäure]-anhydrid $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Möglicherweise besitzt die S. 221 unter der Bezeichnung **Dibenzoylurethan** aufgeführte Verbindung diese Konstitution.

N-Methyl-benzimidchlorid $C_8H_8NCl = C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. N-Methyl-benzamid mit etwas mehr als 3 Tln. PCl_5 (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2367). Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-benzamid mit PCl_5 auf 115—120° (v. BRAUN, *B.* **37**, 2814; MERCK, D. R. P. 168728; *C.* **1906** I, 1469). — Flüssig. Kp_{60}: 124° (Zers.); Kp_{30}: 112° (v. P., *B.* **28**, 2367). — Zerfällt bei wiederholter Destillation in Benzonitril, Kyaphenin und Methylchlorid (v. P., *B.* **33**, 612). Gibt mit Wasser N-Methyl-benzamid (M.).

N-Äthyl-benzimidchlorid $C_9H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-benzamid und PCl_5 (LANDER, *Soc.* **83**, 320). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 110—111°. — Kondensiert sich mit Anilin zu N-Äthyl-N'-phenyl-benzamidin (Syst. No. 1611).

N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzimidchlorid $C_{12}H_{15}NCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot CH_2[CH_2]_3 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-Benzoyl-piperidin und Phosphorpentachlorid bei 125° (MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563). — Gibt mit Eiswasser N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid.

N-Benzoyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1 Tl. PCl_5 in ein Gemisch von 1 Tl. α-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) und absol. Äther bei 0°; man gießt nach 1—2 Stdn. auf Eis (BECKMANN, SANDEL, *A.* **296**, 281). — Krystalle (aus Petroläther). F: 84°. — Gibt bei längerem Aufbewahren Benzoylchlorid und Dibenzamid. Liefert beim Stehen mit Sodalösung oder Alkalilauge Benzonitril. Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure vollkommen zu Benzoesäure hydrolysiert. Ammoniak erzeugt N-Benzoyl-benzamidin. Hydroxylamin liefert 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol $C_6H_5 \cdot C\!\begin{smallmatrix}\diagup O \cdot N \diagdown \\ \diagdown\!=\!N \diagup\end{smallmatrix}\!C \cdot C_6H_5$.

Benzimidchlorid-N-crotonsäureäthylester, β-[(α-Chlor-benzal)-amino]-crotonsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen des bei 95—96° schmelzenden β-Benzamino-crotonsäure-äthylester (S. 260) oder des bei 46°

bis 48° schmelzenden β-Benzamino-crotonsäure-äthylesters (S. 260) mit PCl_5 (BENARY, *B.* **42**, 3921). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol, unlöslich in Wasser.

o) Benzonitril.

Benzoesäurenitril, Benzonitril, Phenylcyanid $C_7H_5N = C_6H_5 \cdot CN$.

Bildung.

Entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohle und ist daher im Steinkohlenteer enthalten (KRAEMER, SPILKER, *B.* **23**, 83). Bei der Einw. von Knallquecksilber auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$, neben Spuren von Benz-syn-aldoxim und Benzaldehyd (SCHOLL, *B.* **32**, 3496, 3501; *B.* **36**, 13). Neben geringen Mengen Terephthalsäuredinitril bei langsamem Durchleiten von Benzoldämpfen und Dicyan durch ein schwach rotglühendes Rohr (MERZ, WEITH, *B.* **10**, 754). Durch Einleiten von Dicyan in siedendes Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (DESGREZ, *Bl.* [3] **13**, 736). Neben anderen Produkten durch Einleiten von Chlorcyan in Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 528). Aus Chlorbenzol oder Brombenzol und Kaliumferrocyanid im geschlossenen Rohr bei 400° (M., W., *B.* **10**, 749). Aus Jodbenzol und Cyansilber im geschlossenen Rohr bei 350° (M., W., *B.* **10**, 751). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Triphenylphosphat mit Kaliumcyanid (WILLIAMSON, SCRUGHAM, *A.* **92**, 318; HEIM, *B.* **16**, 1773) oder mit Kaliumferrocyanid (HEIM). Bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Kalium mit Kaliumcyanid (MERZ, *Z.* **1868**, 33; *J.* **1868**, 641) oder entwässertem Kaliumferrocyanid (WITT, *B.* **6**, 448). Neben Benzol, HCN und anderen Produkten beim Leiten von Anilindampf durch eine rotglühende Glasröhre (A. W. HOFMANN, *J.* **1862**, 335). Neben anderen Produkten bei der Destillation gleichmolekularer Mengen Anilin und Oxalsäure (A. W. HOFMANN, *A.* **142**, 125). Durch Diazotierung von Anilin in verd. Salzsäure und Behandlung des entstandenen Benzoldiazoniumchlorids mit einer warmen Kaliumkupfercyanürlösung (SANDMEYER, *B.* **17**, 2653). Neben anderen Produkten beim Durchleiten von Dimethylanilin-Dämpfen durch ein schwach rotglühendes Rohr (NIETZKI, *B.* **10**, 474). Neben Anilin bei der Destillation von Formanilid über mäßig erhitzten Zinkstaub im Wasserstoffstrome (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1004). Bei mehrstündigem Erhitzen von anilinhaltigem (WADE, *Soc.* **81**, 1604) Phenylisocyanid $C_6H_5 \cdot NC$ auf 200° bis 220° (WEITH, *B.* **6**, 213). Beim Kochen von Phenylsenföl mit Kupferpulver (WEITH, *B.* **6**, 212). Bei der Destillation von Benzaldoxim mit PbO und Sand (BORSCHE, *B.* **39**, 2503). Durch Einw. von $SOCl_2$ auf Benzaldoxim (PAWLEWSKI, *C.* **1903** I, 837) in Benzollösung (MOUREU, *Bl.* [3] **11**, 1067). Beim Erhitzen von Benz-anti-aldoxim mit Essigsäureanhydrid (LACH, *B.* **17**, 1571; vgl. HANTZSCH, *B.* **24**, 41). Beim Stehenlassen einer äther. Lösung von Benz-anti-aldoxim-acetat in Gegenwart von Chlorwasserstoff (MINUNNI, *G.* **22** II, 178). Bei der Einw. von Alkalicarbonatlösung auf Benz-syn-aldoxim-acetat schon bei gewöhnlicher Temperatur (HA., *B.* **24**, 20, 38). Aus N-Carbaminyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) beim Erhitzen auf 150° oder durch Einw. von Salzsäure (CONDUCHÉ, *C. r.* **140**, 435, 616; *Bl.* [3] **35**, 1121; *A. ch.* [8] **12**, 557). Neben Stilben und anderen Produkten bei der Destillation von Benzaldazin (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* **355**, 274). Neben Succinimid beim Erhitzen von Benzoesäure mit Äthylencyanid in Gegenwart von 1—2 Tropfen Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 145° und schließlich auf 195° (MATHEWS, *Am. Soc.* **20**, 650). Bei längerem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Kaliumrhodanid über 190° (LETTS, *B.* **5**, 673; vgl. KEKULÉ, *B.* **6**, 114). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Bleirhodanid (KRÜSS, *B.* **17**, 1767). Neben Benzoesäure bei der trocknen Destillation von Ammoniumbenzoat (FEHLING, *A.* **49**, 92). Bei der Destillation von Ammoniumbenzoat mit P_2O_5 (DUMAS, *C. r.* **25**, 384; *J.* **1847/1848**, 593). Neben geringen Mengen Diphenyl beim Leiten von Ammoniumbenzoat-Dämpfen über erhitzten Ätzbaryt (LAURENT, CHANCEL, *J.* **1849**, 327 Anm.). Beim Leiten von Chlorcyan über trocknes Kaliumbenzoat bei 160° (CLOËZ, *A.* **115**, 27). Aus Bromcyan und Kaliumbenzoat (CAHOURS, *A.* **108**, 319). Beim Vermischen von Benzoesäureanhydrid mit Stickstoffmagnesium (EMMERLING, *B.* **29**, 1635). Bei der trocknen Destillation von Benzoesäureanhydrid mit Kaliumcyanat oder Kaliumrhodanid (SCHIFF, *A.* **101**, 93). Neben Benzoesäure beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Ammoniumrhodanid (BENSON, HILLYER, *Am.* **26**, 373). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Kaliumcyanat (SCHIFF, *A.* **101**, 93). Bei der Einw. von Kaliumrhodanid auf Benzoylchlorid (LIMPRICHT, *A.* **99**, 117). Aus Benzamid beim Erhitzen mit Ätzkalk (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* **196**, 48), mit Ätzbaryt (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 273; WÖ., *A.* **192**, 362), P_2O_5 (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *C. r.* **25**, 474; *J.* **1847/1848**, 593; BUCKTON, A. W. HOFMANN, *Soc.* **9**, 255; *A.* **100**, 155). Neben Kyaphenin (2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin) (Syst. No. 3818) beim Erhitzen von Benzamid mit P_2S_5 (HENRY, *B.* **2**, 307). Beim Erwärmen von Benzamid mit PCl_3 im Wasserbade (LACHMAN, *Am.* **18**, 606). Durch Einw. von PCl_5 auf Benzamid und Destillation des Reaktionsproduktes (GERHARDT, Traité de Chimie organique, Tome 4 [Paris 1856], p. 762; HENKE, *A.* **106**, 276; WALLACH, *A.* **184**, 20; vgl. TITHERLEY, WORRALL, *Soc.* **95**, 1144, 1147). Durch Einleiten von 5,8 g Phosgen in eine eisgekühlte Lösung von 6 g Benzamid in Pyridin

(EINHORN, MELTTER, *B.* **35**, 3649). Neben Benzoesäure beim Erwärmen von Benzamid mit Benzoesäureanhydrid (GER., Traité de Ch. org., Tome 3 [Paris 1854], p. 270). Neben Benzoesäure beim Erwärmen von Benzamid mit Benzoylchlorid im Wasserbade (SSOKOLOW; GER., Traité de Ch. org., Tome 1 [Paris 1853], p. 381). Durch Einw. von PBr_5 auf N-Methylbenzamid und Destillation des Produktes, neben Methylbromid und geringen Mengen Kyaphenin (v. BRAUN, C. MÜLLER, *B.* **39**, 2019). Durch Erhitzen von N.N-Dimethyl-benzamid mit PCl_5 auf 160—170°, neben Methylchlorid und Kyaphenin (v. BR., *B.* **37**, 2815). Durch Einw. von PBr_5 auf N-Benzyl-benzamid und Destillation des Reaktionsproduktes, neben Benzylbromid (v. BR., C. MÜLLER, *B.* **39**, 2020). Durch Erwärmen von Benzoyl-piperidin mit PCl_5 und Destillation des Reaktionsproduktes, neben 1.5-Dichlor-pentan (v. BR., *B.* **37**, 2919; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1564). Durch Erwärmen von Benzoyl-piperidin mit PBr_5 und Destillation des Produktes unter vermindertem Druck, neben 1.5-Dibrompentan (v. BR., *B.* **37**, 3211). Beim Erhitzen von Hippursäure auf 240° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* **88**, 133), oder besser mit dem gleichen Volumen Sand und 2 Tln. entwässertem Chlorzink auf 300—350° (GÖSSMANN, *A.* **100**, 74). Beim wiederholten Destillieren von N-Methylbenzimidchlorid, neben Methylchlorid und Kyaphenin (v. PECHMANN, *B.* **33**, 612). Beim Destillieren von N-Benzyl-benzimidchlorid, neben Benzylchlorid (LEY, HOLZWEISSIG, *B.* **36**, 19). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Benzoxyamidoxim $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot OH$ (S. 318) bei gewöhnlicher Temperatur (LEY, *B.* **31**, 2128). Neben ω-Nitro-acetophenon und Benzoesäure, durch Kochen von ω-Nitro-acetophenon-oxim mit konz. Salzsäure (WIELAND, *B.* **36**, 2561). Durch Destillation von Phthalimid (Syst. No. 3207) mit zu Pulver gelöschtem Kalk (LAURENT; vgl. *C.* **1868**, 142; *J.* **1868**, 549).

Darstellung.

Man tröpfelt eine Benzoldiazoniumchloridlösung, dargestellt durch Mischen von 9,3 g Anilin, gelöst in 80 g Wasser und 20,6 g Salzsäure (D: 1,17), mit 7 g $NaNO_2$, gelöst in 20 g H_2O, in eine auf 90° erhitzte Lösung von 25 g krystallisiertem Kupfervitriol und 28 g 96 %igem Kaliumcyanid in 150 g Wasser; man destilliert, extrahiert das Destillat mit Äther, wäscht mit Natronlauge und verd. Schwefelsäure und fraktioniert (SANDMEYER, *B.* **17**, 2653). — Man erhitzt Benzoesäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Bleirhodanid am Rückflußkühler, bis die Entwicklung von CO_2 und H_2S schwach geworden ist, destilliert das gebildete Benzonitril ab, schüttelt das Destillat zwecks Entfernung von Benzoesäure mit verd. Natronlauge und Äther und fraktioniert nach Verjagen des Äthers (KRÜSS, *B.* **17**, 1767). — Darst. durch Einw. von P_2O_5 auf Benzamid: BUCKTON, A. W. HOFMANN, *Soc.* **9**, 255; *A.* **100**, 155; TINGLE, *Am.* **35**, 87. Vergleich verschiedener Darstellungsverfahren: TI., *Am.* **35**, 87.

Physikalische Eigenschaften.

Nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit (FEHLING, *A.* **49**, 93 Anm.). Erstarrt im Gemische fester Kohlensäure und Äther und schmilzt wieder bei — 12,9° (korr.) (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157). Kp_1: 38,4°; Kp_{10}: 69,1°; Kp_{50}: 103,9°; Kp_{100}: 121,3°; Kp_{500}: 174,4°; Kp_{760}: 190,6° (KAHLBAUM, v. WIRKNER, *B.* **27**, 1897; *Ph. Ch.* **26**, 603); Kp_{721}: 187,6° (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1315); $Kp_{747,6}$: 189,7—190,2° (korr.) (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 204); Kp_{760}: 190,7° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1249), 190,6° (korr.) (WUYTS, *Bl.* [4] **5**, 409). D_4^0: 1,0227; D_4^{25}: 1,0010; D_4^t: 1,0227 (1—0,000847 t) (WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 138); D_4^4: 1,0191; D_{15}^{15}: 1,0102; D_{25}^{25}: 1,0036 (PE., *Soc.* **69**, 1206); $D_{16,8}^{15,8}$: 1,0084 (KOPP, *A.* **98**, 375); D^{8}: 1,0052 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246); $D^{20,3}$: 1,0035 (GUYE, M., *C.* **1902** I, 1315); $D_4^{24,6}$: 1,0005 (EIJKMAN, *R.* **12**, 185); $D_4^{25,5}$: 1,0003 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 216). Löslich in 100 Tln. siedenden Wassers; in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich (FEHLING, *A.* **49**, 93). Lösungsvermögen des Benzonitrils für verschiedene Salze: WAL., *Ph. Ch.* **55**, 683. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: GARELLI, *G.* **23** II, 371; *Ph. Ch.* **13**, 8. Verhalten als ebullioskopisches Lösungsmittel: WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 31; KAHLENBERG, *C.* **1902** I, 1040. Ionisierungsvermögen: EULER, *Ph. Ch.* **28**, 622; LINCOLN, *Journ. Physical Chem.* **3**, 469; WA., *Ph. Ch.* **54**, 188; DUTOIT, *Z. El. Ch.* **12**, 643. $n_\alpha^{16,2}$: 1,52555; $n_\beta^{16,2}$: 1,54495; $n_\gamma^{16,2}$: 1,55721 (COSTA, *J.* **1891**, 336); n_α^{20}: 1,52440; n_D^{20}: 1,52892; n_γ^{20}: 1,55688 (BERLINER, Dissertation [Breslau 1886], S. 34; KAHLB., *Ph. Ch.* **26**, 657). $n_\alpha^{24,8}$: 1,52135; $n_\beta^{24,8}$: 1,54033 (E., *R.* **12**, 185); $n_\alpha^{25,5}$: 1,52035; $n_D^{25,5}$: 1,52570; $n_\gamma^{25,5}$: 1,55144 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 217); $n_D^{23,0}$: 1,5272 (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1315); n_D^{16}: 1,5306 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1345. Oberflächenspannung: RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 466; *Soc.* **63**, 1101; GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1482; RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 393. Viscosität: GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1315; WAGNER, *Ch. Ph.* **46**, 872; WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 226. Verdampfungswärme: LUGININ, *C.* **1900** I, 451; KAHLENBERG, *C.* **1901** II, 84. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 865,9 Cal., bei konstantem Vol.: 865,5 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 120). Spezifische Wärme: LU., *C.* **1900** I, 451; KAH., *C.* **1901** II, 84. Kritische Konstanten: GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1315; *C. r.* **134**, 170. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1244. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; SCHLUNDT, *C.* **1901** I, 1135. Elektrische Absorption:

Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309. Spezifische elektrische Leitfähigkeit: Lincoln, *Journ. Physical Chem.* **3**, 469; Patten, *Journ. Physical Chem.* **6**, 568; Walden, *Ph. Ch.* **46**, 154.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung anorganischer Agenzien. Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Benzonitril in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 785. Natrium wirkt heftig auf siedendes Benzonitril und erzeugt NaCN und Kyaphenin (Syst. No. 3818) (A. W. Hofmann, *B.* **1**, 198). Nimmt man die Einw. von Natrium auf Benzonitril in siedendem Benzol vor, so erhält man neben NaCN und Kyaphenin als Hauptprodukt 2.2.4.6-Tetraphenyl-1.3.5-triazin-dihydrid $C_6H_5\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH-C(C_6H_5)_2}{N\text{——}C(C_6H_5)}{>}N$ (Syst. No. 3821) (Lottermoser, *J. pr.* [2] **54**, 132). Läßt man eine siedende alkoh. Lösung von Benzonitril rasch zu metallischem Natrium fließen, so entstehen NaCN, Benzol, Benzylamin und sehr viel Benzoesäure (Bamberger, Lodter, *B.* **20**, 1709). Beim Leiten eines Gemisches von Benzonitril-Dämpfen und Wasserstoff über auf 200° erhitztes Nickel entstehen NH_3 und Toluol (Sabatier, Senderens, *C. r.* **140**, 486; *A. ch.* [8] **4**, 405). Läßt man Benzonitril auf Nickel, das auf 250° erhitzt wird, im Wasserstoffstrome, tropfen, so bildet sich ein Gemisch von Mono- und Dibenzylamin, in welchem beide Basen zu etwa gleichen Teilen enthalten sind (Frebault, *C. r.* **140**, 1036). Bei der Reduktion von Benzonitril in wäßr. alkoh. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium entstehen NH_3, Mono- und Dibenzylamin und wenig Benzaldehyd (Paal, Gerum, *B.* **42**, 1554). Zur Reduktion von Benzonitril in neutraler Lösung mit dem Magnesium-Kupfer-Paar oder mit Devardascher Legierung vgl. Brunner, Rapin, *C.* **1908 II**, 677. Wäßr.-alkoh. Salzsäure und Zink reduzieren Benzonitril zu Benzylamin (Mendius, *A.* **121**, 144); daneben entstehen NH_3, viel Di- und etwas Tribenzylamin (Spica, *G.* **10**, 515; *J.* **1880**, 413). Durch Einw. von Chlor im Sonnenlicht auf Benzonitril unter Wasser entsteht Benzonitril-hexachlorid $C_6H_5Cl_6\cdot CN$ (S. 9) (Matthews, *Soc.* **77**, 1273). Einw. von Brom auf Benzonitril bei 140—150°: Engler, *A.* **133**, 144; vgl. En., *A.* **142**, 74; Friedberg, *A.* **158**, 29. Erhitzt man Benzonitril mit jodhaltigem Brom im geschlossenen Rohr auf 200° und schließlich auf 360°, so wird Perbrombenzonitril $C_6Br_5\cdot CN$ gebildet (Merz, Weith, *B.* **16**, 2892). Benzonitril verbindet sich mit $SbCl_5$ unter Wärmeentwicklung zu einer gelben krystallinischen Verbindung (Merz, Weith, *B.* **16**, 2885). Beim Erhitzen mit überschüssigem $SbCl_5$ im geschlossenen Rohr auf 360° entsteht Perchlorbenzonitril $C_6Cl_5\cdot CN$ (Merz, Weith, *B.* **16**, 2885). Benzonitril verbindet sich mit Aluminiumchlorid direkt zu der Verbindung $2C_7H_5N + AlCl_3$ (S. 279); in Gegenwart von CS_2 entsteht die Verbindung $C_7H_5N + AlCl_3$ (S. 279) (Perrier, *Bl.* [3] **13**, 1033). Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Benzonitril in absol. Äther oder Benzol entsteht Benzamidchlorid $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot NH_2$ (Pinner, Klein, *B.* **10**, 1891). Verseifung durch wäßr. Salzsäure s. S. 278. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in erwärmtes Benzonitril wird Benzamidbromid $C_6H_5\cdot CBr_2\cdot NH_2$ gebildet (Engler, *A.* **149**, 307). Beim Vermischen mit 70%iger Jodwasserstoffsäure entsteht Benzamidjodid (Biltz, *B.* **25**, 2536). Beim Einleiten von H_2S in eine schwach ammoniakalische alkoh. Lösung von Benzonitril entsteht Thiobenzamid (Cahours, *C. r.* **27**, 239; *J.* **1847/1848**, 595). Beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol entsteht Selenobenzamid (v. Dechend, *B.* **7**, 1273). Benzonitril liefert beim Einleiten von SO_3 bei 0° die Verbindung $C_6H_5\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{——}SO_2}{N{=}C(C_6H_5)}{>}O$ (Syst. No. 2629) (Eitner, *B.* **25**, 461). Leitet man SO_3 unter Kühlung in Benzonitril und behandelt das mit kaltem Wasser von Schwefelsäure befreite Produkt mit siedendem Alkohol, so entsteht Benzamidin-N-sulfonsäure (S. 286) (Engelhardt, *J. pr.* [1] **75**, 365; *J.* **1858**, 278; vgl. Ei., *B.* **25**, 471). Läßt man rauchende Schwefelsäure auf Benzonitril in der Kälte einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man neben wechselnden Mengen Kyaphenin N-Benzoyl-benzamidin (S. 284) (Pinner, Klein, *B.* **11**, 764; vgl. Ei., *B.* **25**, 465, 467, 472) bezw. infolge weitergehender Hydrolyse Dibenzamid (Gumpert, *J. pr.* [2] **30**, 87; Krafft, *B.* **23**, 2390; vgl. Ei., *B.* **25**, 465). Beim Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Benzoesäure-sulfonsäure und dann eine Benzol-disulfonsäure (Buckton, A. W. Hofmann, *A.* **100**, 155). Behandelt man Benzonitril mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur und läßt das Produkt mit Wasser stehen, so erhält man Dibenzamid (Barth, Senhofer, *B.* **9**, 975). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Benzonitril mit 15—20 Tln. 85%iger Schwefelsäure im Wasserbade erfolgt fast quantitativ Bildung von Benzamid (Bouveault, *Bl.* [3] **9**, 369; vgl. auch Sudborough, *Soc.* **67**, 602). Beim Lösen von Benzonitril in rauchender Salpetersäure (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **146**, 336; vgl. Gerland; Gerhardt, Traité de chimie organique, Tome 3 [Paris 1854], p. 130) oder Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzonitril in eine Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrat in Schwefelsäure unterhalb 25° (Schöpff, *B.* **18**, 1063) wird m-Nitro-benzonitril gebildet. Beim Erwärmen von Benzonitril mit Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung auf 60—80° entsteht Benzamidoxim (S. 304) (Tiemann, *B.* **17**, 128; Tie., Krüger, *B.* **17**, 1685). Benzonitril reagiert beim Erhitzen mit Hydrazin-

hydrat im geschlossenen Rohr auf 150° unter Bildung von 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 256; CU., *J. pr.* [2] **52**, 272; BÜLOW, *B.* **39**, 2620; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416 und Privatmitteilung; DARAPSKY, Arbeiten aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg [Heidelberg 1907], S. LX). Bei mehrstündigem Digerieren von Benzonitril mit verd. Kalilauge bei 40° (GIACOSA, *H.* **8**, 103) oder beim 1-stdg. Erwärmen mit verd. wäßr.-alkoh. Kalilauge entsteht fast quantitativ Benzamid (RABAUT, *Bl.* [3] **21**, 1075). Beim Kochen mit wäßr. (FEHLING, *A.* **49**, 96; FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 529) oder konz. wäßr.-alkoh. (RABAUT, *Bl.* [3] **21**, 1076) Kalilauge erfolgt weiterer Zerfall in Ammoniak und Benzoesäure. Die Verseifung zu Benzoesäure erfolgt auch durch Einw. von Säuren (FE., *A.* **49**, 95); sie wird durch wäßr. Salzsäure erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140—180° bewirkt (HEIM, *B.* **16**, 1771).

Beispiele für die Einwirkung organischer Verbindungen. Benzonitril verbindet sich mit Alkoholen in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu Benziminoalkyläthern; so z. B. entsteht beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische (WHEELER, *Am.* **17**, 398) oder äthylalkoholische (PINNER, *B.* **16**, 1654; PI., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 53) Lösung unter Kühlung das salzsaure Salz des Benziminomethyläthers $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ bezw. Benziminoäthyläthers $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. Analog erhält man mit Mercaptanen in Gegenwart von HCl Isothiobenzamid-S-alkyläther bezw. Isothiobenzamid-S-aryläther, z. B. mit Äthylmercaptan das Hydrochlorid des Isothiobenzamid-S-äthyläthers $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ (BERNTHSEN, *A.* **197**, 350), mit Isoamylmercaptan das Hydrochlorid des Isothiobenzamid-S-isoamyläthers (PI., KLEIN, *B.* **11**, 1825), mit Thiophenol das Hydrochlorid des Isothiobenzamid-S-phenyläthers (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* **36**, 3465). — Benzonitril liefert mit Formaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Methylen-bis-benzamid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH_2$ (KRAUT, *A.* **258**, 109; THIESING, *J. pr.* [2] **44**, 570). Letzteres entsteht auch aus Benzonitril mit Methylal $CH_2(O \cdot CH_3)_2$ (HEPP, SPIESS, *B.* **9**, 1427) oder mit formaldehydschwefligsaurem Natrium (KRAUT, *A.* **258**, 109) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Durch Sättigen einer Mischung von Benzonitril und Acetaldehyd mit Chlorwasserstoff entsteht Äthyliden-bis-benzamid (HENLE, SCHUPP, *B.* **38**, 1370). Ähnlich erhält man aus 2 Mol.-Gew. Benzonitril und 1 Mol.-Gew. Chloral in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Trichloräthyliden-bis-benzamid (HEPP, SPIESS, *B.* **9**, 1428). Beim Einleiten von HCl in ein äquimolekulares Gemisch von Benzonitril und Chloralhydrat bildet sich N-[$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (PI., *B.* **11**, 10). Mit Benzil entstehen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure ms.ms-Bis-benzamino-desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ und eine Verbindung $C_{28}H_{21}O_3N$ (S. 280) (JAPP, TRESIDDER, *B.* **16**, 2653). Mit Benzoin wird in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 2.4.5-Triphenyl-oxazol (Syst. No. 4204) gebildet (JAPP, MURRAY, *Soc.* **63**, 474). — Benzonitril liefert beim Erhitzen mit Eisessig und einigen Tropfen Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 220° N-Acetyl-benzamid (COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 6). Kondensiert sich in Gegenwart von $AlCl_3$ mit Acetylchlorid zu 2-Methyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N-C(C_6H_5) \diagdown \\ \diagdown N=C(C_6H_5) \diagup \end{matrix} N$ (Syst. No. 3814) (KRAFFT, HAUSEN, *B.* **22**, 803); analoge Verbindungen erhält man mit Propionylchlorid, Butyrylchlorid und anderen Säurechloriden (KRAFFT, HAU., *B.* **22**, 806, 807; KRAFFT, KOENIG, *B.* **23**, 2384). Beim Behandeln einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzonitril und 2 Mol.-Gew. Acetonitril in absol. Äther mit 2 At.-Gew. Natrium entsteht β-Imino-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ (Syst. No. 1290) (HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 242). Schüttelt man 4 Tle. Benzonitril mit 4 Tln. Acetonitril und 2—3 Tln. Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre, so wird 6-Imino-2.4-diphenyl-pyrimidin-dihydrid $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH \cdot C(:NH) \diagdown \\ \diagdown N:C(C_6H_5) \diagup \end{matrix} NH$ bezw. $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH \cdot C(NH_2) \diagdown \\ \diagdown N:C(C_6H_5) \diagup \end{matrix} N$ (Syst. No. 3573) gebildet (SCHWARZE, *J. pr.* [2] **42**, 14). Beim Eintragen von Natrium in die absol.-äther. Lösung eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Benzonitril und 1 Mol.-Gew. Propionitril entsteht β-Imino-α-methyl-β-phenyl-propionsäure-nitril (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **39**, 189). Beim Erhitzen von Benzonitril mit dem noch ätherfeuchten Produkt der Einw. von Natrium auf Propionitril (in Äther) im geschlossenen Rohr auf 150° (E. v. M., *J. pr.* [2] **39**, 195) oder beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzonitril mit 1 Mol.-Gew. Propionitril und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 180° (SCHW., *J. pr.* [2] **42**, 8) wird 6-Imino-5-methyl-2.4-diphenyl-pyrimidin-dihydrid gebildet. Benzonitril liefert beim Erhitzen mit Benzoesäure im geschlossenen Rohr auf 260° Dibenzamid (COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 1, 10). Beim Erhitzen von 2 Tln. Benzonitril mit 1 Tl. Benzoylchlorid und 1 Tl. $AlCl_3$ entsteht die Verbindung von N-[α-Chlor-benzal]-N'-benzoyl-benzamidin $C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$ mit $AlCl_3$ (S. 285); behandelt man das durch Erhitzen von 2 Tln. Benzonitril, 1 Tl. Benzoylchlorid und 1 Tl. $AlCl_3$ erhaltene Produkt mit Wasser, so erhält man neben geringen Mengen Kyaphenin Dibenzamid (KRAFFT, *B.* **23**, 2389; EITNER, KRAFFT, *B.* **25**, 2263). Versetzt man ein Gemisch von 15 Tln. Benzonitril, 8 Tln. Benzoylchlorid und 9 Tln. NH_4Cl mit 8,5 Tln. $AlCl_3$ unter Kühlung und erhitzt dann auf 140—150°, so wird als Hauptprodukt

Kyaphenin gebildet (EL., KR., *B.* **25**, 2266). Beim Erhitzen von Benzonitril mit Benzylcyanid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung entstehen ms-Cyan-desoxybenzoin $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$, dessen Imid, $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$ und 6-Imino-2.4.5-triphenylpyrimidindihydrid (Syst. No. 3577) neben Äthylamin (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 591; vgl. WACHE, *J. pr.* [2] **39**, 253; WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 323). Mit Benzilsäure erfolgt in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Kondensation zu der Verbindung $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1089) und 2.5.5-Triphenyl-oxazolon-(4) $C_6H_5\cdot C{<}\begin{matrix}N\cdot CO\\ O\cdot C(C_6H_5)_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4287) (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1027). Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Benzonitril in die kaltgehaltene Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure in konz. Schwefelsäure entsteht α.α-Bis-benzamino-propionsäure $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C(CH_3)\cdot CO_2H$ (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1599). Aus Benzonitril und Natriumcyanessigester in siedendem Alkohol erhält man β-Imino-α-cyan-β-phenyl-propionsäure-äthylester $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (AT., IN., TH., *Soc.* **91**, 590).

Benzonitril reagiert mit Anilin bei Gegenwart von Natrium in siedendem Benzol unter Bildung von NaCN und N-Phenyl-benzamidin $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1611) (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 113, 116); daneben entstehen öfters Kyaphenin und 2.2.4.6-Tetraphenyl-1.3.5-triazin-dihydrid (Syst. No. 3821) (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 445). Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 220—240° entstehen N-Phenyl-benzamidin und N.N'-Diphenyl-benzamidin (BERNTHSEN, *A.* **184**, 349). Mit p-Toluidin und Natrium entsteht in siedendem Benzol eine Base $C_{17}H_{14}N_2$ (s. bei Umwandlungsprodukten des p-Toluidins, Syst. No. 1683), in siedendem absol. Äther dagegen N-p-Tolyl-benzamidin (Syst. No. 1687) (Lo., *J. pr.* [2] **54**, 125). Beim Erhitzen mit salzsaurem p-Toluidin auf 220—240° werden N-p-Tolyl-benzamidin und N.N'-Di-p-tolyl-benzamidin gebildet (BER., *A.* **184**, 355). Benzonitril liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Diphenylamin im geschlossenen Rohr auf 180—190° N.N-Diphenyl-benzamidin $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot N(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1611) und bei 230—250° 9-Phenyl-acridin (Syst. No. 3092) (BER., *A.* **192**, 5, 19; **224**, 1). Bei der Destillation von Benzonitril mit o-Amino-phenol wird 2-Phenyl-benzoxazol (Syst. No. 4199) gebildet (WHEELER, *Am.* **17**, 400). Beim Erhitzen mit o-Amino-thiophenol im geschlossenen Rohr auf 180° erhält man 2-Phenyl-benzthiazol (Syst. No. 4199) (A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1238). Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Benzonitril und Phenylhydrazin in Benzol entsteht unter Entwicklung von NH_3 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 145). Mit N-Methyl-N-phenyl-hydrazin und Natrium in siedendem Benzol entsteht Methylphenylbenzamidrazon $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2013) (EN., *J. pr.* [2] **54**, 168). — Benzonitril vereinigt sich mit Äthylmagnesiumjodid in Äther zu einem Produkt, das bei der Zersetzung mit Wasser Äthyl-phenyl-keton liefert (BLAISE, *C. r.* **133**, 1217). Geht beim Kochen mit Zinkdiäthyl zum Teil in Kyaphenin, zum Teil in eine Base $C_{16}H_{18}N_2$ (S. 280) über (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* **37**, 563).

Physiologische Wirkung.

Benzonitril ist stark giftig; in den tierischen Organismus eingeführt verursacht es Krämpfe und Nervenlähmungen (GIACOSA, *H.* **8**, 96; *Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia* [4] **1**, 105 [1885].

Additionelle Verbindungen des Benzonitrils.

$C_7H_5N + 2HCl$ = Benzamidchlorid, s. S. 270. — $C_7H_5N + 2HBr$ = Benzamidbromid, s. S. 270. — $C_7H_5N + 2HI$ = Benzamidjodid, s. S. 270. — $C_7H_5N + CuCl$. Weiße Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 786). — $C_7H_5N + BF_3$ (PATEIN, *C. r.* **113**, 86; *B.* **24** Ref., 734). — $2C_7H_5N + AlCl_3$. *B.* Aus Benzonitril mit trocknem $AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **13**, 1033). Krystalle. F: 75°. Unlöslich in CS_2. Zersetzt sich an feuchter Luft. Liefert bei der Behandlung mit Wasser Benzonitril. Aus der Verbindung des Benzonitrils mit $AlCl_3$ erhält man durch mehrstündiges Erhitzen auf 140—160° und Behandlung mit Eiswasser etwas Kyaphenin, während viel Benzonitril zurückerhalten wird (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1054). Erhitzt man über 360°, so destilliert die Verbindung $C_7H_5N + 2AlCl_3$ (s. u.) über (PE., *Bl.* [3] **13**, 1033). — $C_7H_5N + AlCl_3$. *B.* Aus Benzonitril mit $AlCl_3$ in Gegenwart von CS_2 (PERRIER, *Bl.* [3] **13**, 1033). Nadeln. F: 85°. Etwas löslich in CS_2. Zersetzt sich an feuchter Luft oder bei Behandlung mit Wasser. Liefert oberhalb 360° die Verbindung $C_7H_5N + 2AlCl_3$. — $C_7H_5N + 2AlCl_3$. *B.* Beim Erhitzen von $2C_7H_5N + AlCl_3$ oder von $C_7H_5N + AlCl_3$ über 360° (PERRIER, *Bl.* [3] **13**, 1033). Krystallinische Masse. F: 103—105°. Unlöslich in CS_2. Zersetzt sich an feuchter Luft oder bei Behandlung mit Wasser. — $2C_7H_5N + TiCl_4$. Helle, sublimierbare Krystalle (HENKE, *A.* **106**, 284). — $2C_7H_5N + SnCl_4$. Gelblichweiß (HENKE, *A.* **106**, 285). — Über Verbindungen von Benzonitril mit Ferrocyanwasserstoff und mit Ferricyanwasserstoff vgl. BAEYER,

VILLIGER, *B.* 34, 3617. — Phenylferrocyanwasserstoff (?) $C_{12}H_8N_6Fe = C_6H_5 \cdot H_3Fe(CN)_6$ (?) s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193. — $2\,C_7H_5N + H_3Co(CN)_6 + H_2O$. Weißes Krystallpulver (BAEYER, VILLIGER, *B.* 34, 3618). — $2\,C_7H_5N + PtCl_2$. *B.* Bei zweiwöchigem Stehen einer wäßr., mit äther. Benzonitrillösung versetzten Lösung von K_2PtCl_4 (HOFMANN, BUGGE, *B.* 40, 1776) oder bei mehrtägigem Erhitzen von Benzonitril mit K_2PtCl_4 auf 60° bis 70° (RAMBERG, *B.* 40, 2585). Blaßgelbe Prismen oder Blättchen (aus Aceton). F: 219° bis 220° (Zers.) (R.). 100 g Aceton lösen bei 20° 0,657 g (R.). 100 g Chloroform lösen bei Zimmertemperatur ca. 3 g (R.). Leicht löslich in heißem Benzonitril; aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln von derselben Zusammensetzung und demselben Schmelzpunkt ab, welche jedoch in Aceton leichter löslich sind (100 g Aceton lösen bei 20° 1,1—1,3 g (R.). Die leichter lösliche Form geht beim Umkrystallisieren aus heißem Aceton in die schwerer lösliche über (R.). Die Lösung in Aceton zersetzt sich bald unter Ausscheidung eines amorphen Stoffes und Bildung von Benzonitril (R.). Bei der Einw. von heißer Natronlauge oder warmer Kaliumcyanidlösung erfolgt Zersetzung unter Bildung von Benzonitril (H., B.). Säuren greifen langsam an (H., B.). $AgNO_3$ bildet kein AgCl (H., B.). — $2\,C_7H_5N + PtCl_2 + 2\,CHCl_3$. *B.* Beim Lösen von $2\,C_7H_5N + PtCl_2$ in Chloroform (R., *B.* 40, 2585). Blaßgelbe Tafeln, welche an der Luft unter Abgabe von $CHCl_3$ verwittern. — $2\,C_7H_5N + PtCl_2 + 2\,C_6H_6$. *B.* Beim Lösen von $2C_7H_5N + PtCl_2$ in heißem Benzol (R., *B.* 40, 2585). Gelbe, bald verwitternde Krystalle. — $2\,C_7H_5N + PtBr_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzonitril mit einer Lösung von K_2PtCl_4 und KBr auf 60—70° (R., *B.* 40, 2586). Orangegelbe Tafeln oder Prismen (aus Aceton). F: 218—220°. Leicht löslich in kochendem Benzonitril. Scheint wie die entsprechende Verbindung mit $PtCl_2$ in 2 verschiedenen Formen zu existieren, die aber sehr leicht ineinander übergehen. — $2\,C_7H_5N + PtCl_4$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von $2\,C_7H_5N + PtCl_2$ (R., *B.* 40, 2586). Gelbe Krystalle. F: 114—115° (Zers.). Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln. — $2\,C_7H_5N + PtBr_4$. *B.* Aus $2C_7H_5N + PtBr_2$ mit Brom (R., *B.* 40, 2587). Rote Krystalle. Sehr wenig löslich.

Umwandlungsprodukte des Benzonitrils, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{16}H_{18}N_2$. *B.* Beim Kochen von Benzonitril mit Zinkdiäthyl, neben Kyaphenin (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* 37, 563). — Flüssig. — $C_{16}H_{18}N_2 + HCl$. Sechsseitige Tafeln. F: 257°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Verbindung $C_{28}H_{21}O_3N$. *B.* Entsteht neben ms.ms-Bisbenzamino-desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (S. 210) beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Benzonitril in eine Suspension von 1 Mol.-Gew. Benzil in 4 Tl. konz. Schwefelsäure unter Kühlung (JAPP, TRESIDDER, *B.* 16, 2653). — Mikroskopische Nadeln. F: 237° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 708 Anm.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in aromatischen Kohlenwasserstoffen; sehr schwer löslich in kochendem Benzol (J., T.). — Wird von Essigsäureanhydrid selbst bei 150° nicht angegriffen (J., T.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in Benzil, Benzoesäure und NH_3 (J., T.).

Benzonitriloxyd $C_7H_5ON = C_6H_5 \cdot C{:}N{:}O$ bezw. $C_6H_5 \cdot C{<}^{N}_{O}$ s. Syst. No. 4195.

Tris-benzonitriloxyd $C_{21}H_{15}O_3N_3$ (s. nebenstehende Formeln) s. Syst. No. 4687.

$$O{:}N{<}^{C(C_6H_5)}_{C(C_6H_5)}{\cdot}N \ldots \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C \\ O{:}N \diagup \quad \diagdown N{:}O \\ C_6H_5 \cdot C \diagdown N \diagup C \cdot C_6H_5 \\ \ddot{O} \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C{<}^{O}_{} \\ N \diagup \quad \diagdown N \\ O{<} C_6H_5 \cdot C \diagdown N \diagup C \cdot C_6H_5 {>}O \end{array}$$

p) Kuppelungsprodukte aus 1 Mol. Benzoesäure und 2 Mol. Ammoniak.

Benzamidin, Benzenylamidin $C_7H_8N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Benziminoäthyläther und alkoh. Ammoniak (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 152). Beim Übergießen von benzamidsulfim-N-dithiocarbamidsaurem Benzamidsulfim (S. 309) mit Salzsäure (CRAYEN, *B.* 24, 386). Das Thiosulfat entsteht beim Erhitzen von benzamidsulfim-N-dithiocarbamidsaurem Benzamidsulfim auf 100° bei Luftzutritt (CR.). — *Darst.* Man trägt wenig salzsauren Benziminoäthyläther in etwas schwaches alkoh. Ammoniak ein und schüttelt; wenn die Flüssigkeit nicht mehr stark nach Ammoniak riecht, fügt man konzentrierteres alkoh. Ammoniak hinzu, dann wieder salzsauren Benziminoäther, bis die breiige Masse nur noch schwachen Ammoniakgeruch zeigt usf.; dann läßt man 2—3 Tage bei 30—35° stehen, filtriert von etwas Salmiak ab und verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbade; es hinterbleibt salzsaures Benzamidin (P., Die Imidoäther, S. 152); das freie Benzamidin erhält man aus dem salzsauren Salz durch Versetzen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten der äther. Lösung im Vakuum (P., KLEIN, *B.* 11, 6).

Krystallinisch. F: 75—80° (P., Kl.; P., Die Imidoäther, S. 154), 80° (Cr.). Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol; zerfließt an der Luft durch Anziehung von Wasser und CO_2 (P., Kl.; P. Die Imidoäther, S. 154). Reagiert stark alkalisch (P., Kl.). Entwickelt bei längerem Aufbewahren Ammoniak und enthält dann Benzamid; zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Kyaphenin (Syst. No. 3818), Benzonitril und Ammoniak (P., Kl.; P., Die Imidoäther, S. 155). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung Benzylamin (Henle, *B.* **35**, 3044). Aus äquimolekularen Mengen von salzsaurem Benzamidin und Natriumnitrit resultiert Benzamidinnitrit (Lossen, Mierau, *A.* **265**, 132), während in saurer Lösung mit überschüssigem Nitrit Benzenyldioxytetrazotsäure $C_7H_6O_2N_4$ (S. 331) gebildet wird (Lo., Mi., *A.* **263**, 82). Salzsaures Benzamidin verbindet sich mit Hydroxylamin zu Benzamidoxim (S. 304) (P., *B.* 17, 185). Benzamidin liefert mit Äthyljodid bei 100° N-Äthyl-benzamidin (P., Kl.; P., Die Imidoäther, S. 160). Läßt man Benzamidin mit Trimethylenbromid in absol.-äther. Lösung mehrere Wochen bei 30—40° stehen, so bildet sich neben anderen Produkten 2-Phenyl-pyrimidintetrahydrid $C_6H_5 \cdot C{<}^{N \cdot CH_2}_{NH \cdot CH_2}{>}CH_2$ (Syst. No. 3476) (P., *B.* **26**, 2122). Benzamidin vereinigt sich mit Benzalchlorid in Chloroformlösung zu Benzalbenzamidin (Kunckell, Bauer, *B.* **34**, 3030). Aus Benzamidin und Formaldehyd entsteht ein zähes Kondensationsprodukt, aus welchem durch heißes Wasser oder durch Salzsäure schon in der Kälte Methylendibenzamid $CH_2(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ abgespalten wird (P., *B.* **23**, 3820). Benzamidin verbindet sich mit 1 Mol. Chloral zu N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benzamidin (P., *B.* **22**, 1610). Bei gelindem Erwärmen von Benzamidin mit der äquimolekularen Menge Mesityloxyd erhält man 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3484) (W. Traube, Schwarz, *B.* **32**, 3164, 3169). Beim Erwärmen von trocknem Benzamidin mit der äquimolekularen Menge Phoron bildet sich Triacetondibenzamidin, neben wenig 4.4-Dimethyl-6-[β-benzamino-isobutyl]-2-phenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3716) (W. Tr., Sch., *B.* **32**, 3164, 3172). Benzamidin liefert in Chloroform mit der molekularen Menge Benzaldehyd Benzalbenzamidin, mit überschüssigem Benzaldehyd einen gallertartigen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser bei 235° schmilzt (Ku., Bauer, *B.* **34**, 3030; vgl. P., *B.* **22**, 1610; **23**, 2925; P., Die Imidoäther, S. 170). Reagiert mit ω-Brom-acetophenon unter Bildung von Diphenyl-glyoxalin (F: 193°) (Syst. No. 3488), mit ω-Chlor-p-methyl-acetophenon unter Bildung von Phenyl-p-tolyl-glyoxalin (Ku., *B* **34**. 638). Mit [α-Brom-isopropyl]-phenyl-keton erhält man N-[α.α-Dimethyl-phenacyl]-benzamidin (Ku., *B.* **34**, 641). Vereinigt sich mit γ-Brom-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan (Bd. VII, S. 445) zum 2.4.6-Triphenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3492) (Ku., Sarfert, *B.* **35**, 3169). Mit Natriumformylaceton reagiert salzsaures Benzamidin unter Bildung von Benzamid und glykolsaurem Benzamidin (P., *B.* **26**, 2124). Mit Acetylaceton gibt Benzamidin 4.6-Dimethyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. No. 3485) (P., *B.* **26**, 2124). Bildet mit ms-Benzal-acetylaceton bei 100° 4-Methyl-2.6-diphenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3488), mit ms-[3-Nitro-benzal]-acetylaceton 4-Methyl-2-phenyl-6-[3-nitro-phenyl]-pyrimidin (Syst. No. 3489) (Ruhemann, *Soc.* **83**, 1373), mit α-Benzal-α-benzoyl-aceton bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung $C_{24}H_{22}O_2N_2$ (Ruhemann, Watson, *Soc.* **85**, 460). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Benzamidin, Benzil und Natronlauge in verd. Alkohol erhält man Desylidenbenzamidin $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 284) (P., Die Imidoäther, S. 176). Erhitzt man äquimolekulare Mengen von salzsaurem Benzamidin, Benzoin und Natronlauge in ca. 50%igem Alkohol, so entsteht Lophin (Syst. No. 3492) (Kulisch, *M.* **17**, 302). Benzamidin liefert mit Essigsäureanhydrid 2-Methyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3814) (P., Die Imidoäther, S 160; vgl. P., Klein, *B.* 11, 8; P., *B.* **25**, 1624, 1626). Durch Erhitzen von salzsaurem Benzamidin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 140° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit sehr verd. Alkohol wurden benzoesaures Benzamidin neben wenig Kyaphenin (Syst. No. 3818) und Dibenzamid erhalten (P., *B.* 17, 2004; *B.* **22**, 1606; *B.* **23**. 2936 Anm. 1). Mit Benzoesäureanhydrid reagiert Benzamidin bei Gegenwart von Natronlauge unter Bildung von N-Benzoyl-benzamidin (P., *B.* **22**, 1605). Mit Phenylpropiolsäureäthylester entsteht in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung bei gewöhnlicher Temperatur 2-Phenyl-4-benzal-glyoxalon-(5) (Ruhemann, Cunnington, *Soc.* **75**, 959), bei Wasserbadtemperatur daneben 6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3573) (Stapleton, *Soc.* **77**, 244). Salzsaures Benzamidin gibt mit Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat 4.6-Dioxo-2-phenyl-pyrimidintetrahydrid (Syst. No. 3592) (P., *B.* **41**, 3517). Benzamidin reagiert mit Cyanessigester bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung unter Bildung von 4-Oxo-6-imino-2-phenyl-pyrimidintetrahydrid (Syst. No. 3592) (W. Traube, D. R. P. 135371; *C.* **1902 II**, 1229; W. Tr., Herrmann, *B.* **37**, 2268). Aus salzsaurem Benzamidin und äquimolekularen Mengen Benzalmalonester und alkoh. Natriumäthylat erhält man beim Erwärmen 6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidintetrahydrid-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3696) (Ruhemann, *Soc.* **83**, 376). Benzamidin wird von α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester in 4-Oxo-2-phenyl-pyrimidindihydrid-carbonsäure-(5)-äthylester übergeführt (R., *B.* **30**,

822). Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Benzamidin erhält man Benzamidin-N-carbonsäureäthylester (S. 285) (B., *B.* **23**, 2919; P., Die Imidoäther, S. 263). Läßt man Phosgen auf Benzamidin einwirken, so entsteht neben 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin-dihydrid (Syst. No. 3881) Carbonyl-bis-benzamidin $CO[NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5]_2$ (S. 285) (P., *B.* **23**, 2921; P., Die Imidoäther, S. 265). Bringt man salzsaures Benzamidin mit O-Carbäthoxy-β-oxy-crotonsäure-äthylester, dargestellt aus Natriumacetessigester und Chlorameisensäureäthylester (vgl. Bd. III, S. 374), bei Gegenwart von Kaliumcarbonatlösung zusammen, so erhält man das Benzamidinsalz des O-Carboxy-[β-oxy-crotonsäure]-benzamidids (S. 285), neben wenig 6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3569) (P., *B.* **23**, 161; P., Die Imidoäther, S. 262). Letzteres entsteht ausschließlich, wenn man bei dieser Reaktion statt des Kaliumcarbonats Natronlauge verwendet (P., *B.* **22**, 2617; P., Die Imidoäther, S. 261). Durch Erwärmen von Benzamidin mit Salicylsäureäthylester in äther.-alkoh. Lösung erhält man neben viel salicylsaurem Benzamidin 4.6-Diphenyl-2-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3842) (P., *B.* **23**, 2935, 3824; P., Die Imidoäther, S. 180). Aus Benzamidin und Acetessigester entsteht 6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3569) (P., *B.* **17**, 2519; **18**, 759; P., Die Imidoäther, S. 240). Benzamidin kondensiert sich mit Mucochlor- bezw. Mucobromsäure zu 5-Chlor- bezw. 5-Brom-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3648) (KUNCKELL, ZUMBUSCH, *B.* **35**, 3164). Bei mehrtägigem Stehen äquimolekularer Mengen von Oxalessigester, salzsaurem Benzamidin und Natronlauge bilden sich N-[Äthoxalyl-acetyl]-benzamidin (S. 285) und 6-Oxo-2-phenyl-pyrimidindihydrid-carbonsäure-(4)-benzamidid (Syst. No. 3696) (P., *B.* **22**, 1628, 2615; P., Die Imidoäther, S. 254). Acetondicarbonsäure-diäthylester kondensiert sich mit salzsaurem Benzamidin bei mehrtägigem Stehen in verd. alkoh. Lösung in Gegenwart von $^1/_2$ Mol.-Gew. Kaliumcarbonat zu 6-Oxo-2-phenyl-pyrimidindihydrid-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) (P., *B.* **28**, 480). Läßt man gleichmolekulare Mengen von salzsaurem Benzamidin, Acetylbernsteinsäurediäthylester und Natriumhydroxyd in wäßr.-alkoh. Lösung mehrere Tage stehen, so erhält man als Hauptprodukt N-[α-Imino-benzyl]-succinimid (Syst. No. 3201) neben wenig 6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-pyrimidindihydrid-essigsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3696); letztere Verbindung wird das Hauptprodukt, wenn man bei der Kondensation die Natronlauge durch Pottasche ersetzt (P., *B.* **22**, 2611, 2618; P., Die Imidoäther, S. 266). Bei der Kondensation von Diacetbernsteinsäure-diäthylester mit Benzamidin entstehen 6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-5-acetonyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3593) und — in geringerer Menge — 6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-pyrimidindihydrid-essigsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3696) (P., *B.* **22**, 2621; P., Die Imidoäther, S. 270). Übergießt man Succinylbernsteinsäure-diäthylester mit 3 Mol.-Gew. 10%iger Natronlauge und versetzt die filtrierte Lösung mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem

```
       HN/CO\C/CH2\C/ N \\C·C6H5                           /N·CO\
I.                ||        ||          |          II.  C6H5·C<      >CH \CH2
   C6H5·C\\ N /C\CH2/C\CO/NH                               \N=C/        |
                                                                |       |
                                                              H2C\CH2/CO
```

Benzamidin, so fällt die Verbindung I (Syst. No. 4149) aus, während das Filtrat beim Ansäuern mit Essigsäure die Verbindung II (Syst. No. 3594) gibt (P., *B.* **22**, 2623; P., Die Imidoäther, S. 291, 294). Versetzt man salzsaures Benzamidin mit der äquivalenten Menge Natronlauge und fügt dann weniger als die berechnete Menge Phenylcyanat hinzu, so entsteht N.N′-Bis-phenylcarbaminyl-benzamidin $C_6H_5\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$ (P., *B.* **22**, 1607; P., Die Imidoäther, S. 168). Benzamidin reagiert mit 1 Mol. Carbodiphenylimid unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(NH\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1640), mit 2 Mol. Carbodiphenylimid unter Bildung einer Verbindung $C_{33}H_{28}N_6$ (s. bei Carbodiphenylimid, Syst. No. 1640) (LEY, MÜLLER, *B.* **40**, 2953). Aus Benzamidin und N-Phenyl-benzimidchlorid $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot C_6H_5$ bildet sich die Verbindung $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1611) (LEY, MÜ.). Mit Phenylsenföl reagiert Benzamidin unter Bildung von N-[Phenyl-thiocarbaminyl]-benzamidin $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (P., *B.* **22**, 1609; P., Die Imidoäther, S. 169). Benzamidin verbindet sich mit Benzoldiazoniumchlorid bei Zusatz von Natronlauge zu der Verbindung $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (P., *B.* **22**, 1609; P., Die Imidoäther, S. 170).

$AgC_7H_7N_2$. Weißer unbeständiger Niederschlag (P., KLEIN, *B.* **11**, 6; P., Die Imidoäther, S. 155).

$C_7H_8N_2 + HCl + 2H_2O$ (P., *B.* **22**, 1607 Anm.; P., Die Imidoäther, S. 152; vgl. P., KL., *B.* **10**, 1894). Prismen (aus Wasser oder wäßr. Alkohol). Rhombisch (FOCK, *Z. Kr.* **20**, 337; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 542). Schmilzt wasserhaltig bei ungefähr 72° (P.). Verliert über konz. Schwefelsäure allmählich das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 169° (P.). Zerfällt in der Hitze in NH_4Cl und Benzonitril (LOSSEN, MIERAU, *A.* **265**, 130). — $2C_7H_8N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus wenig Wasser durch Alkohol). Zerfällt beim Erhitzen in Benzonitril und Ammoniumsulfat (Lo., MI., *A.* **265**, 130). — $2C_7H_8N_2 + H_2S_2O_3$. Blättchen. F: 222° (CRAYEN, *B.* **24**, 387). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton.

— $C_7H_8N_2 + HNO_2 + H_2O$. *B.* Aus salzsaurem Benzamidin und Natriumnitrit; man verdampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne, entfernt Verunreinigungen durch Äther und zieht den Rückstand zur Trennung von Kochsalz mit absol. Alkohol aus (Lo., Mi.). Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (?) (Hecht, *A.* **265**, 132; *Z. Kr.* **14**, 325; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 543). Zersetzt sich beim Erhitzen in Benzonitril, Stickstoff und Wasser (Lo., Mi.). — Formiat $C_7H_8N_2 + CH_2O_2 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Lo., Mi.). — Acetat $C_7H_8N_2 + C_2H_4O_2$. Nadeln oder Tafeln. Monoklin (Hecht, *A.* **265**, 131; *Z. Kr.* **14**, 324; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 543). Schmilzt bei 229° unter Zersetzung (P., Die Imidoäther, S. 156). Löslich in 6 Tln. kaltem und 1 Tl. heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol (P.). — Chloracetat $C_7H_8N_2 + C_2H_3O_2Cl$. Prismen. F: 185° (Zers.); schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (P., *B.* **22**, 1611; P., Die Imidoäther, S. 156). — Dichloracetat $C_7H_8N_2 + C_2H_2O_2Cl_2$. Blättchen. F: 194° (Zers.); wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (P., Die Imidoäther, S. 156). — Trichloracetat $C_7H_8N_2 + C_2HO_2Cl_3$. Blättchen. F: 127°; schwer löslich in kaltem Wasser (P., Die Imidoäther, S. 156). — Crotonsaures Salz $C_7H_8N_2 + C_4H_6O_2$. Prismen. F: 222° (Zers.); schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (P., Die Imidoäther, S. 158). — Äthyloxalat $C_7H_8N_2 + HO_2C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 197°; wenig löslich in kaltem Wasser (P., Die Imidoäther, S. 158). — Malonsaures Salz $C_7H_8N_2 + C_3H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). F: 135° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (P., Die Imidoäther, S. 157). — Bernsteinsaures Salz $2C_7H_8N_2 + C_4H_6O_4$. Nadeln. Schmilzt gegen 260° unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser (P., Die Imidoäther, S. 158). — Glykolsaures Salz $C_7H_8N_2 + C_2H_4O_3$. *B.* Aus Natriumformylaceton und salzsaurem Benzamidin (P., *B.* **26**, 2124). Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Trichlormilchsaures Salz $C_7H_8N_2 + C_3H_3O_3Cl_3$. Blättchen. Äußerst schwer löslich in kaltem Wasser; zerfällt beim Kochen mit Wasser in salzsaures Benzamidin, CO_2 und Dichloracetaldehyd (P., *B.* **22**, 1612; P., Die Imidoäther, S. 157). — Brenztraubensaures Salz $C_7H_8N_2 + C_3H_4O_3$. Blättchen. F: 177°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (P., *B.* **22**, 1611; P., Die Imidoäther, S. 157). — Pikrat $C_7H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 228° (Dieckmann, *B.* **25**, 547). — Benzoat $C_7H_8N_2 + C_7H_6O_2$. Prismen. F: 230° (Zers.) (P., *B.* **23**, 2936 Anm.; vgl. *B.* **17**, 2005; **22**, 1606; P., Die Imidoäther, S. 158). — Salicylat $C_7H_8N_2 + C_7H_6O_3$. Prismen. F: 202°; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Äther und Aceton (P., *B.* **23**, 2936; P., Die Imidoäther, S. 159). — Chloroplatinat $2C_7H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 209—210° (Zers.); schwer löslich in Wasser (P., Die Imidoäther, S. 154; vgl. P., Klein, *B.* **10**, 1894).

Verbindung $C_{13}H_{18}O_2N_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Benzamidin in Äther-Alkohol mit Acetaldehyd (Pinner, *B.* **23**, 2926; P., Die Imidoäther, S. 173). — Harz. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Entwickelt bei 130—150° Acetaldehyd. — $2C_{13}H_{18}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Amorph.

Verbindung $C_{24}H_{22}O_2N_2$, vielleicht $C_6H_5\cdot CH[NH\cdot C(C_6H_5):NH]\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. Ruhemann, Watson, *Soc.* **85**, 461. — *B.* Aus salzsaurem Benzamidin, Natriumäthylat und α-Benzal-α-benzoyl-aceton in Alkohol (Ruhemann, *Soc.* **83**, 1376). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol. Löslich in kalter verd. Salzsäure. — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure unter Bildung von Dibenzamid zersetzt.

N-Methyl-benzamidin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man salzsauren Benziminoäthyläther in 33%iger Lösung von Methylamin löst (Wheeler, *Am.* **20**, 489). — $C_8H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln.

N-Äthyl-benzamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot C_2H_5$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Benzamidin mit Äthyljodid auf 100° (Pinner, Klein, *B.* **11**, 7; P., Die Imidoäther, S. 160). Das salzsaure Salz entsteht aus salzsaurem Benziminoäthyläther und Äthylaminlösung (Lossen, Kobbert, *A.* **265**, 158). — Dickes Öl; stark basisch (P., Kl.; P.). Wird in saurer Lösung von salpetriger Säure nicht zersetzt (L., Ko.). — $C_9H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln. F: 161°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (L., Ko.). Zerfällt bei 200° in salzsaures Äthylamin und Benzonitril (L., Ko.). — $C_9H_{12}N_2 + HNO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 122°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L., Ko.). — $C_9H_{12}N_2 + HNO_3$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (L., Ko.). — $2C_9H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelber Niederschlag (L., Ko.). Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei 95° und schmilzt vollständig bei 150°; ziemlich leicht löslich in Wasser (P., Kl.; P.).

N.N- oder N.N'-Diäthyl-benzamidin $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht neben anderen Produkten aus N-Äthyl-benzamidin und Äthyljodid bei 100—110° (Lossen, Kobbert, *A.* **265**, 163). — $C_{11}H_{16}N_2 + HI$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther).

N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benzamidin $C_9H_9ON_2Cl_3 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus salzsaurem Benzamidin mit berechneten Mengen Chloralhydrat und K_2CO_3 (PINNER, *B.* **22**, 1609; P., Die Imidoäther, S. 159). — Dickes Öl. — Wird durch Säuren und Alkalien zersetzt.

Benzal-benzamidin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Benzamidin mit Benzalchlorid in Chloroform (KUNCKELL, BAUER, *B.* **34**, 3030). Bei 2—3-stdg. Kochen von Benzamidin mit Benzaldehyd in Chloroformlösung (K., B.) oder bei 3—4-wöchigem Stehen von Benzamidin mit Benzaldehyd (PINNER, *B.* **22**, 1610; **23**, 2925; P., Die Imidoäther, S. 171). — Nadeln (aus Benzol) oder Prismen. F: 175° (K., B.; P., *B.* **23**, 2925). Sehr schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol (P., *B.* **22**, 1610). — Wird durch verd. Salzsäure nicht zersetzt; geht durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 260—270° in Kyaphenin (Syst. No. 3818) über (P., *B.* **22**, 1610). — $AgC_{14}H_{11}N_2$. Weißer käsiger Niederschlag (K., B.). — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Nädelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 274° (K., B.).

Phenacal-benzamidin $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen von Benzamidin mit ω.ω-Dibrom-acetophenon in Chloroform (KUNCKELL, *B.* **34**, 641; K., BAUER, *B.* **34**, 3024). Aus Benzamidin und Benzoylformaldehyd in Chloroform (K., B., *B.* **34**, 3032). — Krystalle (aus Alkohol). F: 224° (K.). Schwache Base (K., B.). — $AgC_{15}H_{11}ON_2$. Lichtempfindliche Flocken. Unlöslich in Wasser und Alkohol (K., B.). — $C_{15}H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 310°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (K., B.). — $C_{15}H_{12}ON_2 + H_2SO_4$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 193° (K., B.). — $2C_{15}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Kryställchen. Zersetzt sich beim Erhitzen (K., B.).

N-Äthyl-N'-phenacal-benzamidin $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht durch 4—5-stdg. Erhitzen von Phenacalbenzamidin (s. o.) mit Äthyljodid in Alkohol auf 100°; man zersetzt es in alkoh. Lösung mit Natronlauge (K., B., *B.* **34**, 3026). — Krystallinisch. F: 228°. — $C_{17}H_{16}ON_2 + HI$. Kryställchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 180°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther.

p-Tolacal-benzamidin $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibrommethyl-p-tolyl-keton und Benzamidin durch 3-stdg. Erwärmen in Chloroformlösung (K., B., *B.* **34**, 3026). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 254°. — $AgC_{16}H_{13}ON_2$. Weiße Flocken. — $C_{16}H_{14}ON_2 + HCl$. Kryställchen (aus Alkohol). F: 316°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $2C_{16}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Kryställchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

N-Äthyl-N'-p-tolacal-benzamidin $C_{18}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht durch Erhitzen von p-Tolacal-benzamidin mit Äthyljodid in absol. Alkohol auf 100°; man zersetzt es in alkoh. Lösung mit Kalilauge (K., B., *B.* **34**, 3027). Aus dem Silbersalz des p-Tolacal-benzamidins (s. o.) und Äthyljodid (K., B.). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 257°. — $C_{18}H_{18}ON_2 + HI$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 218°.

Desyliden-benzamidin, Benzil-mono-[α-imino-benzyl]-imid $C_{21}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehen von salzsaurem Benzamidin, gelöst in verd. Alkohol, mit Benzil und Natronlauge (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 176). — Prismen. F: 232°. Schwer löslich in Alkohol.

[2-Oxy-benzal]-benzamidin, Salicylal-benzamidin $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzamidin und Salicylaldehyd in Chloroform (KUNCKELL, BAUER, *B.* **34**, 3031). — Kryställchen (aus Benzol). F: 185°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schwache Base. — $AgC_{14}H_{11}ON_2$. Weißer flockiger Niederschlag. — $C_{14}H_{12}ON_2 + HCl$. F: 155°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{14}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtC_4$. Goldgelbe Nadeln. F: 215°.

N-[α.α-Dimethyl-phenacyl]-benzamidin $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 5 g [α-Brom-isopropyl]-phenyl-keton und 7 g Benzamidin in Chloroform (KUNCKELL, *B.* **34**, 641). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

N-Benzoyl-benzamidin $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Die Lösung von 1 Tl. Benzonitril und 1 Tl. Benzol in kalt gehaltener rauchender Schwefelsäure wird nach 24-stdg. Stehen mit Wasser versetzt; hierbei fällt etwas Kyaphenin (Syst. No. 3818) aus; im Filtrate davon wird durch Natronlauge N-Benzoyl-benzamidin

gefällt (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 764; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 166; GUMPERT, *J. pr.* [2] **30**, 89). Beim Eingießen einer Lösung von 1 Tl. der Verbindung $C_6H_5\cdot C{<}^{N\text{——}SO_2}_{N:C(C_6H_5)}{>}O$ (Syst. No. 4629) in 3 Tln. konz. Schwefelsäure in viel kaltes Wasser (EITNER, *B.* **25**, 464). Aus salzsaurem Benzamidin mit Benzoesäureanhydrid und Natronlauge (P., *B.* **22**, 1606). Beim Einleiten von trocknem NH_3 in N-Benzoyl-benzimidchlorid $C_6H_5\cdot CCl{:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$, gelöst in Benzol (BECKMANN, SANDEL, *A.* **296**, 285). Durch NH_3 in alkoh. Lösung aus N-Benzoyl-benziminoäthern (WHEELER, WALDEN, *Am.* **20**, 571). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *Z. Kr.* **20**, 339; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 227). F: 106° (P., KL.) 105,5° (G.), 100° (WH., WA.), 98° (B., S.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in verd. Säuren (P., KL.). — Zerfällt bei der Destillation zum größten Teil in Benzamid und Benzonitril; daneben entsteht etwas Kyaphenin (E.). Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 70—80° in Dibenzamid und NH_3 (E.). Hydroxylamin erzeugt 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (Dibenzenylazoxim) (B., S.). — $C_{14}H_{12}ON_2$ + HCl. Krystallpulver. F: 187—188° (E.), 190° (WH., WA.). Leicht löslich in Wasser (WH., WA.). — $2C_{14}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Strohgelber Niederschlag. F: 240° (WH., WA.).

N.N'-Dimethyl-N-benzoyl-benzamidin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Darstellung des N-Methyl-benziminomethyläthers aus N-Methyl-benzimidchlorid und Natriummethylat als Nebenprodukt (LANDER, *Soc.* **83**, 324). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 116—117,5°. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entstehen Methylamin, Benzoesäure und eine neutrale Verbindung vom Schmelzpunkt 91—95°. — $2C_{16}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich bei 184—185°.

N-Äthyl-N'-benzoyl-benzamidin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_2H_5){:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-benzamidin, Benzoylchlorid und Sodalösung (LOSSEN, KOBBERT, *A.* **265**, 162). Aus N-Benzoyl-benzimino-n-propyläther mit Äthylamin in alkoh. Lösung (WHEELER, WALDEN, *Am.* **20**, 573). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 87—88° (WH., WA.), 88° (L., K.). Leicht löslich in Alkohol (L., K.).

N.N'-Diäthyl-N-benzoyl-benzamidin $C_{18}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-benzimidchlorid und Natriumalkoholat als Nebenprodukt neben Benziminoäthyläther (LANDER, *Soc.* **83**, 323). — Prismen (aus Chloroform und Äther). F: 90—91,5°. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure in Benzoesäure, Äthylamin und eine neutrale Verbindung vom Schmelzpunkt 101—102°. — $2C_{18}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich bei 151—151,5°.

N-[α-Chlor-benzal]-N'-benzoyl-benzamidin $C_{21}H_{15}ON_2Cl = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot N{:}CCl\cdot C_6H_5$. — Verbindung mit $AlCl_3$ $C_{21}H_{15}ON_2Cl + AlCl_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Tln. Benzonitril mit 1 Tl. Benzoylchlorid und 1 Tl. $AlCl_3$ (EITNER, KRAFFT, *B.* **25**, 2263). — Gelbe Krystalle. Schmilzt nicht unzersetzt. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2, löslich in Benzonitril. — Wird durch Wasser sofort unter Bildung von Dibenzamid (und sehr wenig Kyaphenin) zersetzt. Mit Alkohol entstehen N-Benzoyl-benzamidin und Benzoesäureäthylester. Mit NH_4Cl oder alkoh. Ammoniak entsteht Kyaphenin (Syst. No. 3818).

N-Carbäthoxy-benzamidin, Benzamidin-N-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2){:}N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Benzamidin mit Chlorameisensäureäthylester und Natronlauge (PINNER, *B.* **23**, 2919; P., Die Imidoäther, S. 263). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 57—58°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt in der Hitze glatt in Urethan und 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.3.5-triazindihydrid (Syst. No. 3881). Alkoh. Ammoniak spaltet in Benzamidin und Urethan.

Carbonyl-bis-benzamidin $C_{15}H_{14}ON_4 = CO[NH\cdot C({:}NH)\cdot C_6H_5]_2$ bezw. $CO[N{:}C(NH_2)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Eintragen von $COCl_2$ (gelöst in Toluol) in mit 1 Mol. Natronlauge versetztes salzaures Benzamidin (P., *B.* **23**, 2920; P., Die Imidoäther, S. 265). — Nicht ganz rein erhalten. Prismen. Unbeständig. Schmilzt bei 229°, dabei in 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.3.5-triazindihydrid übergehend. Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge.

O-Carboxy-[β-oxy-crotonsäure]-benzamidid $C_{12}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(O\cdot CO_2H)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2){:}N\cdot CO\cdot CH{:}C(O\cdot CO_2H)\cdot CH_3$. *B.* Das Benzamidinsalz entsteht neben 6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3569) beim Versetzen eines Gemisches von salzsaurem Benzamidin und O-Carbäthoxy-β-oxy-crotonsäureester, dargestellt aus Natriumacetessigester und Chlorameisensäure-äthylester (vgl. Bd. III, S. 374), mit konz. Pottaschelösung (PINNER, *B.* **23**, 161; P., Die Imidoäther, S. 262). — Benzamidinsalz $C_7H_8N_2 + C_{12}H_{12}O_4N_2 + H_2O$. Krystallkörner (aus Aceton). F: 71°. Zerfällt beim Erhitzen auf 200° in 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.3.5-triazindihydrid (Syst. No. 3881), NH_3, CO_2 und Aceton.

N-[Äthoxalyl-acetyl]-benzamidin $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2){:}N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 6-Oxo-2-phenyl-

pyrimidindihydrid-carbonsäure-(4)-benzamidid (Syst. No. 3696) bei einigem Stehen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Benzamidin mit Oxalessigsäureäthylester und Natronlauge (PINNER, *B.* **22**, 1629, 2615; P., Die Imidoäther, S. 256). — Prismen. Schmilzt bei 180° unter heftiger Zersetzung; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und in Alkalien (P., *B.* **22**, 1629). — Wird von Alkalien leicht in Alkohol und 6-Oxo-2-phenyl-pyrimidindihydrid-carbonsäure-(4) zerlegt. Ammoniak erzeugt schon in der Kälte das Amid dieser Säure (P., *B.* **22**, 1629, 1630).

Bis-[β-benzamidino-isobutyl]-keton, „Triacetondibenzamidin" $C_{23}H_{30}ON_4$ = $[C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2]_2CO$ bzw. $[C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2]_2CO$. *B.* Aus Phoron (Bd. I, S. 751) und Benzamidin, neben 4.4-Dimethyl-6-[β-benzamino-isobutyl]-2-phenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3716) (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3172). — Amorphe Substanz (aus Alkohol durch Ligroin gefällt). F: 160°. Stark basisch. — Geht durch Erhitzen auf 170° in 4.4-Dimethyl-6[β-benzamino-isobutyl]-2-phenyl-pyrimidindihydrid über. — $C_{23}H_{30}ON_4 + 2HNO_3$. Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 134°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und verd. Salpetersäure. Wandelt sich beim nochmaligen Umkrystallisieren und raschem Erkalten der Lösung in ein bei 218° schmelzendes Nitrat um. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 269°. — $C_{23}H_{30}ON_4 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). F: 263—265° (Zers.).

Benzamidin-N-sulfonsäure $C_7H_8O_3N_2S = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot SO_3H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot SO_3H$. *B.* Man erwärmt eine bei 60° gesättigte Lösung der Verbindung $C_6H_5\cdot C{<}{\substack{N\text{——}SO_2\\ N:C(C_6H_5)}}{>}O$ (Syst. No. 4629) in Benzol mit $^1/_2$—1 Vol. Alkohol und einigen Tropfen Wasser 5—10 Minuten lang, fügt zu der erkalteten Lösung das gleiche Vol. absol. Äther und läßt 12—24 Stdn. lang stehen (EITNER, *B.* **25**, 468; vgl. ENGELHARDT, *J.* **1858**, 278). — Prismen (aus Wasser). F: 247° (EI.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzamidin und H_2SO_4 (EI.). — $Ca(C_7H_7O_2N_2S)_2$. Krystallkrusten (EI.). — $Ba(C_7H_7O_3N_2S)_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (EI.). Krystallographisches: OSANN, *B.* **25**, 469 Anm.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und Hydroxylamin.

a) Derivate des O-Benzoyl-hydroxylamins.

Trimolekulares O-Benzoyl-formaldoxim $C_{24}H_{21}O_6N_3 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH_2)_3$ s. bei Formaldoxim, Bd. I, S. 591.

Benzoat des Acetoxims, O-Benzoyl-acetoxim $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Benzoylchlorid und Acetoxim auf 100°; man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, gibt nach einiger Zeit sehr verd. Natronlauge hinzu und schüttelt mit Äther aus (JANNY, *B.* **16**, 171). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Acetoximnatrium (Bd. I, S. 650), neben N-Benzoyl-isoacetoxim (SCHMIDT, *B.* **31**, 3227). Aus N-Benzoyl-isoacetoxim durch spontane Umlagerung bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen oder bei der Einw. von verd. Alkalien oder Säuren (SCHM.). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin [Kp: 50—60°]). F: 43—44° (SCH.), 41—42° (J.). Wenig löslich in kaltem Wasser (J.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; 100 g Ligroin (Kp: 50—60°) lösen 4,18 g bei 20° (SCH.). — Beim Erwärmen mit Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten (J.).

N-Benzoyl-isoacetoxim $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C{<}\underset{O}{}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3)_2C:N(:O)\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4190.

Benzoat des Methyl-[α-chlor-isopropyl]-ketoxims $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Methyl-chlorisopropyl-ketoxim (Bd. I, S. 683) mit Benzoylchlorid in absol.-äther. Lösung bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat (J. SCHMIDT, *B.* **35** 3736). — Nadeln (aus Alkohol). F: 53—54°.

Benzoat des Methyl-[α-brom-isopropyl]-ketoxims $C_{12}H_{14}O_2NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von Methyl-bromisopropyl-ketoxim (Bd. I, S. 684) oder von Bis-trimethyläthylen-nitrosobromid (Bd. I, S. 140) mit Benzoylchlorid und wasserfreiem Kaliumcarbonat in absol. Äther (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **37**, 540). — Blättchen (aus Alkohol). F: 70—71°.

Benzoat des 2-Methyl-buten-(1)-oxims-(3) $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-buten-(1)-oxim-(3) (Bd. I, S. 733) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (WALLACH, *A.* **262**, 344). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68—69°.

Benzoat des α-Mesityloxims $C_{13}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Mesityloxim (Bd. I, S. 738) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (HARRIES, GLEY, *B.* **32**, 1333). — Tafeln (aus Äther oder Petroläther). F: 45—46°.

Benzoat des β-Mesityloxims $C_{13}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Mesityloxim (Bd. I, S. 739) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (H., G., *B.* **32**, 1334). — Prismen (aus Petroläther). F: 44—45°.

Benzoat des 1-Methyl-cyclopentanoxims-(2) $C_{13}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_5H_7\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentanoxim-(2) (Bd. VII, S. 11) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1022). — Krystalle. F: 63,5°. Sehr leicht löslich.

Benzoyloxime des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (vgl. Bd. VII, S. 16) $C_{14}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_9\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **332**, 344.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Entsteht neben der β-Form beim Benzoylieren des Oxims des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) in Gegenwart von Natronlauge; man trennt die beiden Stereoisomeren durch Krystallisation aus Ligroin; die α-Form ist die schwerer lösliche (W., *A.* **332**, 339). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). Monoklin sphenoidisch (BÖCKER, *A.* **332**, 340; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 461). F: 96—97° (W.) Die Krystalle sind pyroelektrisch (W.). $[\alpha]_D^{17}$: +19,97° (in Äther; p = 7,49) (W.).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* s. o. bei der α-Form. — Krystalle (aus Ligroin). Rhombisch-bisphenoidisch (BÖCKER, *A.* **332**, 340; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 462). F: 82—83°; $[\alpha]_D^{17}$: —86,08° (in Äther; p = 7,226) (WALLACH, *A.* **332**, 340).

Benzoyloxime des inakt. 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (vgl. Bd. VII, S. 17) $C_{14}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_9\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **332**, 344.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Entsteht neben der β-Form beim Benzoylieren von inakt. 1-Methyl-cyclohexanoxim-(3) in Gegenwart von Natronlauge; man trennt die beiden Stereoisomeren durch Krystallisation aus Essigester + Ligroin; die α-Verbindung ist die schwerer lösliche (W., *A.* **332**, 345). — Krystalle. Monoklin prismatisch (BÖCKER, *A.* **332**, 346; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 462). F: 105—106° (W.). — Liefert bei der Verseifung ein bei 18—24° schmelzendes 1-Methyl-cyclohexanoxim-(3) (W.).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* s. o. bei der α-Form. — Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzpunkt 70—72° oder derbe Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 60° (W., *A.* **332**, 345).

Benzoat des 1.1-Dimethyl-cyclohexanoxims-(3) $C_{15}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_8(CH_3)_2$. *B.* Aus dem 1.1-Dimethyl-cyclohexanoxim-(3) (Bd. VII, S. 23) durch Benzoylieren (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 81). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 69°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Benzoat des [l-Menthon]-oxims $C_{17}H_{23}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylieren von [l-Menthon]-oxim (Bd. VII, S. 40) in alkal. Lösung (WALLACH, *A.* **332**, 351). — Krystalle. F: 54°. $[\alpha]_D$: 41,904° (in Äther; p = 9,89).

Benzoat des Thujamenthonoxims $C_{17}H_{23}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_5H_5(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thujamenthonoxim (Bd. VII, S. 47) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (WALLACH, FRITZSCHE, *A.* **336**, 276). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 135—136° (Zers.).

Benzoat des labilen 1-Methyl-cyclohexen-(1)-oxims-(3) (vgl. Bd. VII, S. 55) $C_{14}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_7\cdot CH_3$. *B.* Aus dem labilen 1-Methyl-cyclohexen-(1)-oxim-(3) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge unter Eiskühlung (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig.

Benzoat des 1-Methyl-cyclohexen-(1)-oxims-(4) (?) $C_{14}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_7\cdot CH_3$. *B.* s. bei 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(4) (?) (Bd. VII, S. 55). — F: 167°. Schwer löslich in Alkohol und Äther (BÉHAL, *C. r.* **125**, 1038; **126**, 46; KESTNER & Co., D. R. P. 99255; *C.* **1898** II, 1232; vgl. B., *C. r.* **132**, 344; *Bl.* [2] **25**, 246).

Benzoat des 1-Methyl-cyclohexen-(1)-oxims-(6) $C_{14}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_7\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 1-Methyl-cyclohexen-(1)-oxim-(6) (Bd. VII, S. 55) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (WALLACH, FRANKE, *A.* **329**, 373; vgl. W., *A.* **359**, 302). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 142—143°; schwer löslich in Äther und Methylalkohol (W., F.; W.).

Benzoat des Δ^1-Tetrahydrobenzaldoxims $C_{14}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_9$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydrobenzaldoxim (Bd. VII, S. 56) durch Benzoylieren (W., *A.* **359**, 292). — Krystalle. F: 101—102°.

Benzoat des Methyl-[cyclopenten-(1)-yl]-ketoxims $C_{14}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C_5H_7$. *B.* Durch Benzoylieren von Methyl-[cyclopenten-(1)-yl]-ketoxim (Bd. VII, S. 56) in Gegenwart von Alkali (W., *A.* **359**, 310; W., v. MARTIUS, *B.* **42**, 148; W., *A.* **365**, 274). — Krystalle. F: 116—117° (W.).

Benzoat des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-oxims-(5) $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_6(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-oxim-(5) (Bd. VII, S. 61) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 116). — Blättchen und Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Benzoat des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-oxims-(6) $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_6(CH_3)_2$. *B.* s. bei 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(6) (Bd. VII, S. 61). — F: 128—129°; löslich in Äther (BÉHAL, *C. r.* **125**, 1038; **132**, 342; *Bl.* [3] **25**, 243; KESTNER & Cie., D. R. P. 99255; *C.* **1898** II, 1232).

Benzoat des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-oxims-(5) $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_5(CH_3)_3$. *B.* Aus 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-oxim-(5) (Bd. VII, S. 66) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 190). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Benzoat des Pulegenonoxims $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_5H_4(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Pulegenonoxim (Bd. VII, S. 67) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (WALLACH, COLLMANN, THEDE, *A.* **327**, 133). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 104° bis 105°.

Benzoat des m-Menthen-(6)-oxims-(5) $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Menthen-(6)-oxim-(5) (Bd. VII, S. 74) durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 147). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 155°.

Benzoat des Hydrochlor-d-carvoxims $C_{17}H_{20}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrochlor-d-carvoxim (Bd. VII, S. 76) und Benzoylchlorid in Äther (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **18**, 2222; WALLACH, *A.* **270**, 179). — Nadeln (aus Ligroin). F: 114—115° (G., Z.; W.). $[\alpha]_D^{19,7}$: —10,58° (in Essigester; p = 3,157) (W.).

Benzoat des Hydrochlor-l-carvoxims $C_{17}H_{20}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrochlor-l-carvoxim (Bd. VII, S. 76) und Benzoylchlorid in Äther (WALLACH, *A.* **270**, 179). — F: 114—115°. $[\alpha]_D^{20}$: +9,92° (in Essigester; p = 11,866).

Benzoat aus d-Limonen-nitrosochlorid $C_{17}H_{20}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{15}Cl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen d-Limonen-α-nitrosochlorid oder d-Limonen-β-nitrosochlorid (Bd. V, S. 135, 136) und Benzoylchlorid in trocknem Äther (WALLACH, *A.* **270**, 176; vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. II [Leipzig 1906], S. 357). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch (bisphenoidisch) (BEYER, *Z. Kr.* **18**, 303; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 463). F: 109° bis 110°; schwer löslich in Äther, leicht in Essigester; $[\alpha]_D^{20,5}$: +101,75° (in Essigester; p = 3,46) (W.).

Benzoat aus l-Limonen-nitrosochlorid $C_{17}H_{20}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{15}Cl$. Bildung und Eigenschaften analog dem Benzoat aus d-Limonen-nitrosochlorid (s. vorst. Art.) (W., *A.* **270**, 177). $[\alpha]_D^{19,5}$: —101,84° (in Essigester; p = 4,828).

Benzoat aus Dipenten-nitrosochlorid $C_{17}H_{20}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{15}Cl$. *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Mengen des Benzoats aus d-Limonen-nitrosochlorid und des Benzoats aus l-Limonen-nitrosochlorid in Essigester und Verdunsten des Lösungsmittels (W., *A.* **270**, 177). — Krystalle. F: 90°. Leichter löslich als die optisch aktiven Formen.

Benzoat des Isothujonoxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_5H_3(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Oxim des Isothujons (Bd. VII, S. 89) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (WALLACH, FRITZSCHE, *A.* **336**, 274). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 139—140°.

Benzoat des [β-Thujon]-oxims, Benzoat des Tanacetonoxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Aus [β-Thujon]-oxim (Bd. VII, S. 94) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (W., F., *A.* **336**, 271). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 52—53°.

Benzoat des [d-Campher]-oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Campheroxims (Bd. VII, S. 113) in Äther durch Benzoylchlorid oder aus Campheroxim und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (FORSTER, *Soc.* **71**, 1041). — Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (POPE, *Soc.* **71**, 1043; *Z. Kr.* **31**, 123; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 462). F: 88—90° (F.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, Essigester, wenig in kaltem Ligroin (F.). — $[\alpha]_D^{18}$: —40,7° (4,1666 g gelöst in 50 ccm absol. Alkohol) (F.). — Wird durch Phenylhydrazin in Campheroxim und symm. Benzoylphenylhydrazin gespalten (F.).

Benzoat des β-Chlor-[d-campher]-oxims $C_{17}H_{20}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{15}Cl$. *B.* Aus β-Chlor-[d-campher]-oxim (Bd. VII, S. 119) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (FORSTER, *Soc.* **81**, 273). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86°. Sintert schon bei ca. 70°. Sehr leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{21}$: —28,7 (0,5012 g in 25 ccm Chloroform).

Benzoat des β-Brom-[d-campher]-oxims $C_{17}H_{20}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{15}Br$. *B.* Aus β-Brom-[d-campher]-oxim (Bd. VII, S. 123) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (FORSTER, *Soc.* **81**, 271). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71—73°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, weniger in warmem Ligroin. $[\alpha]_D^{11}$: —39,2° (0,5040 g in 25 ccm Chloroform).

Benzoat des 1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-oxims-(5) $C_{18}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_6(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-oxim-(5) (Bd. VII, S. 138) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 338). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 138—140°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Ligroin.

Benzoat des Methylpinonoxims $C_{18}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{11}H_{18}$. *B.* Aus Methylpinonoxim (Bd. VII, S. 139) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (TILDEN, STOKES, *Soc.* **87**, 838). — Platten (aus Ligroin). F: 118°.

Benzoat des 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-oxims-(5) $C_{20}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_6(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-oxim-(5) (Bd. VII, S. 142) in Gegenwart von Natronlauge (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 345). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 150—152°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, Ligroin.

Benzoat des Isocarvoxims $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_5(CH_3) : C(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Isocarvoxim (Bd. VII, S. 152) mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 2074). — Blättchen (aus Benzol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Benzoat des rechtsdrehenden Oxims des d-Carvons, Benzoat des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_6(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) und Benzoylchlorid in Äther (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **18**, 1730). — Nadeln (aus Petroläther). F: 96° (WALLACH, *A.* **252**, 149), 97° (G., FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 402). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Ligroin (G., Z.). $[\alpha]_D^{17}$: +26,47° (in Chloroform; p = 5,765) (W.); $[\alpha]_D^{18,8}$: +26,64° (in Chloroform; p = 9,1058) (G., F.).

Benzoat des linksdrehenden Oxims des l-Carvons, Benzoat des gewöhnlichen l-Carvoxims $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_6(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus gewöhnlichem l-Carvoxim (Bd. VII, S. 157) und Benzoylchlorid in Äther (WALLACH, *A.* **252**, 149). — F: 96°. $[\alpha]_D^{21}$: —26,97° (in Chloroform; p = 5,716).

Benzoat des rechtsdrehenden Oxims des l-Carvons, Benzoat des „d-β-Carvoxims" $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_6(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Benzoat des linksdrehenden Oxims des l-Carvons (s. o.) bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das durch Abspaltung von HCl aus d-Limonen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 135) erhaltene Oximgemisch (vgl. Bd. VII, S. 157) (DEUSSEN, HAHN, *C.* **1909 I**, 1237; *A.* **369**, 61). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 77°. Leichter löslich in kaltem Ligroin als das isomere Benzoat des linksdrehenden Oxims des l-Carvons. In Benzol monomolekular. $[\alpha]_D$: +75,3° (in Benzol). — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kali das zugehörige Oxim zurück.

Benzoat des Pinenonoxims $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{14}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Pinenonoxim (Bd. VII, S. 163) und Benzoylchlorid in äther. Lösung (GENVRESSE, *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 409). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°. Schwer löslich in Äther, etwas leichter in kochendem Alkohol.

Benzoat des Oxims des Pulegenacetons $C_{20}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{13}H_{20}$. *B.* Aus dem Oxim des Pulegenacetons (Bd. VII, S. 166) durch Benzoylieren (BARBIER, *C. r.* **127**, 871). — F: 178—179°.

Benzoat des Benz-anti-aldoxims $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 218) und Benzoylchlorid in äther. Lösung (MINUNNI, CORSELLI, *G.* **22 II**, 167). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102° (M., C.). — Wird von Chlorwasserstoff selbst in der Kälte in Benzoesäure und Benzonitril zerlegt (M., *G.* **22 II**, 174). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entstehen α-Benzalphenylhydrazon und N'-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin (M., C.).

Benzoat des 3-Nitro-benz-anti-aldoxims $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 254) und Benzoylchlorid in Äther (M., C., *G.* **22 II**, 171). — Blättchen (aus Alkohol). F: 161° (M., C.). — Wird von Chlorwasserstoff in der Kälte in m-Nitro-benzonitril und Benzoesäure zerlegt (M., VASSALLO, *G.* **26 I**, 458). Mit Phenylhydrazin entstehen [3-Nitro-benzal]-phenylhydrazin und N'-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin (M., C.).

Benzoat des 2.4-Dinitro-benzaldoxims $C_{14}H_9O_6N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldoxim (Bd. VII, S. 265) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (FRIEDLÄNDER, COHN, *B.* **35**, 1267; *M.* **23**, 558). — Schwach gelblich gefärbte Nadeln (aus Eisessig). F: 165—166°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in heißem Alkohol.

Benzoat des Cumin-anti-aldoxims $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cumin-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 321) und Benzoylchlorid in Äther (MINUNNI, VASSALLO, *G.* **26** I, 459). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°. — Beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in der Kälte entsteht Cuminsäurenitril.

Benzoat des Zimt-syn-aldoxims $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimt-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 356) und Benzoylchlorid unter Kühlung (BORNEMANN, *B.* **19**, 1513). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 123—125°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Benzoat des 3-Benzal-[d-campher]-oxims $C_{24}H_{25}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C \end{matrix} > C_8H_{14}$. *B.* Aus 3-Benzal-[d-campher]-oxim (Bd. VII, S. 407) durch Benzoylieren (FORSTER, *P. Ch. S.* No. 250). — Prismen. F: 106—107°. $[\alpha]_D$: +246° (in 2%iger Chloroformlösung).

Benzoat des Fluorenonoxims $C_{20}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C<\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Aus Fluorenonoxim (Bd. VII, S. 467) und Benzoylchlorid (WEGERHOFF, *A.* **252**, 36) in Gegenwart von Natronlauge (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **40**, 4259). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 179° (W.). Leicht löslich in Benzol, Äther, schwer in Alkohol (J. SCH., SÖ.).

Benzoat des 1.8-Dinitro-fluorenon-oxims $C_{20}H_{11}O_6N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C<\begin{matrix} C_6H_3\cdot NO_2 \\ C_6H_3\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem 1.8-Dinitro-fluorenon-oxim (Bd. VII, S. 470) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (J. SCHMIDT, STÜTZEL, *A.* **370**, 28). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218—220°.

Benzoat des α-Oxims des Cinnamalacetophenons $C_{24}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem α-Oxim des Cinnamalacetophenons (Bd. VII, S. 500) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (CIUSA, TERNI, *R. A. L.* [5] **17** I, 727; *G.* **39** I, 235). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 125°.

Benzoat des β-Oxims des Cinnamalacetophenons $C_{24}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem β-Oxim des Cinnamalacetophenons (Bd. VII, S. 500) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (C., T., *R. A. L.* [5] **17** I, 727; *G.* **39** I, 235). — Weiße Nädelchen. F: 137°.

Benzoat des Dibenzalacetoxims $C_{24}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzalacetoxim (Bd. VII, S. 500) und Benzoylchlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Kalilauge (MINUNNI, *G.* **29** II, 396). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111,5—112°.

Benzoat des 4-Phenyl-benzophenon-oxims $C_{26}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenyl-benzophenon-oxim (Bd. VII, S. 521) und Benzoylchlorid in der Wärme (KOLLER, *M.* **12**, 506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Dibenzoat des Azins des Isonitrosoacetons $C_{20}H_{18}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C(CH_3):N-]_2$. Zur Konstitution vgl. WOLFF, *B.* **37**, 2829. — *B.* Aus dem Azin des Isonitrosoacetons (Bd. I, S. 765) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BETTI, *G.* **34** I, 205). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

Dibenzoat des Succindialdoxims $C_{18}H_{16}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Succindialdoxim (Bd. I, S. 769) durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (HARRIES, *B.* **34**, 1493). — Blättchen (aus Benzol oder Petroläther). F: 152°.

Benzoat des Diacetylmonoxims $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetylmonoxim (Bd. I, S. 772) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (DIELS, STERN, *B.* **40**, 1631). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5°. In der Wärme in fast allen organischen Solvenzien leicht löslich. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Diacetyl, Benzoesäure und Hydroxylamin. Gibt mit n-Kalilauge das Dibenzoat des Dimethylglyoxims (S. 291), Acetonitril, Essigsäure und Benzoesäure.

Dibenzoat des Dimethylglyoxims $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Acetonitril, Essigsäure und Benzoesäure aus dem Benzoat des Diacetylmonoxims (S. 290) durch n-Kalilauge (D., St., *B.* **40**, 1632). Aus Dimethylglyoxim (Bd. I, S. 772) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (D., St.). — Täfelchen (aus Chloroform). F: 223°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Dibenzoat des Undecandioxims-(2.10) $C_{25}H_{30}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt die alkal. Lösung des öligen Oxims, das man aus Undecandion-(2.10) (Bd. I, S. 801) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Alkali erhält, mit Benzoylchlorid (v. Braun, *B.* **40**, 3947). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90°.

Dibenzoat des Buten-(2)-dioxims-(1.4) $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Butendioxim (Bd. I, S. 802) in Pyridin (Marquis, *C. r.* **134**, 907; *A. ch.* [8] **4**, 241). — Blättchen (aus siedendem Benzol). F: 165° (Zers.). — Lagert sich in Chloroformlösung in der Kälte durch einen Tropfen Brom um in eine isomere Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$ (s. u.) (wahrscheinlich Beckmannsche Umlagerung) (M., *A. ch.* [8] 4, 242).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$. *B.* Durch Zusatz eines Tropfens Brom zu einer Chloroformlösung des Dibenzoats des Butendioxims (M., *A. ch.* [8] **4**, 242). — Nadeln (aus Amylalkohol oder Eisessig). F: 246—247°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Benzoat des Benzochinon-(1.4)-dichlorid-monoxims $C_{13}H_9O_3NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_4Cl_2:O$. *B.* Durch Einleiten von Chlor unter Kühlung in eine Chloroformlösung des Benzoates des Benzochinon-(1.4)-monoxims (S. 292) (Bridge, *A.* **277**, 98). — Prismen (aus Eisessig). F: 165°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Wasser; unverändert löslich in rauchender Salpetersäure (B.). — Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Alkohol in HCl und ein Gemisch von α- und β-2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oximbenzoat-(4) (S. 292) (B.; vgl. Kehrmann, *B.* **27**, 218; *A.* **279**, 31).

Benzoat des Benzochinon-(1.4)-dibromid-monoxims $C_{13}H_9O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_4Br_2:O$. *B.* Aus dem Benzoat des Benzochinon-(1.4)-monoxims in Chloroformlösung und Brom in der Kälte (Bridge, *A.* **277**, 101). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 145—146° unter Zersetzung (B.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Wasser; unverändert löslich in rauchender Salpetersäure (B.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Alkohol in Bromwasserstoff und ein Gemisch von zwei stereoisomeren 2-Brombenzochinon-(1.4)-oximbenzoaten-(4) (S. 292) (B.; vgl. Kehrmann, *A.* **279**, 31).

Benzoat des Toluchinon-dichlorid-(5.6 ?)-oxims-(1)[1] $C_{14}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_3Cl_2(CH_3):O$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlor in die Chloroformlösung des Benzoats des Toluchinon-oxims-(1) (S. 293) (Morgan, *Am.* **22**, 406). — Prismen (aus Eisessig). F: 149°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Eisessig und rauchender Salpetersäure. — Beim Kochen mit 75 %igem Alkohol entsteht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das Benzoat des 5 oder 6(?)-Chlor-toluchinon-oxims-(1) (S. 293).

Benzoat des Toluchinon-dibromid-(5.6 ?)-oxims-(4)[1] $C_{14}H_{11}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_3Br_2(CH_3):O$. *B.* Aus dem Benzoat des Toluchinon-oxims-(4) (S. 293) und Brom in $CHCl_3$ (Bridge, Morgan, *Am.* **20**, 773). — Prismen (aus Eisessig). F: 165° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in HBr und $C_{14}H_{10}O_3NBr$.

Benzoat des Toluchinon-dibromid-(5.6 ?)-oxims-(1)[1] $C_{14}H_{11}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_3Br_2(CH_3):O$. *B.* Aus dem Benzoat des Toluchinon-oxims-(1) und Brom in $CHCl_3$ (Bridge, Morgan, *Am.* **20**, 776). — Prismen (aus Eisessig). F: 159° (Zers.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, unverändert löslich in rauchender Salpetersäure. — Zersetzt sich beim Kochen mit 75 %igem Alkohol in HBr und das Benzoat des 5 oder 6(?)-Brom-toluchinon-oxims-(1) (S. 293).

Dibenzoat des p-Menthen-(8(9))-dioxims-(2.6) $C_{24}H_{24}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:)_2C_{10}H_{14}$. *B.* Aus dem p-Menthen-(8(9))-dioxim-(2.6) (Bd. VII, S. 581) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Harries, Mayrhofer, *B.* **32**, 1349). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 129° (H., Stähler, *A.* **330**, 274).

Dibenzoat des [d-Campher]-chinon-α-dioxims $C_{24}H_{24}O_4N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C \end{matrix} \Big> C_8H_{14}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-α-dioxim (Bd. VII, S. 588) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Forster, *Soc.* **85**, 910). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in siedendem Essigester, heißem Eisessig, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: $-59,3°$ (0,5025 g in 25 ccm Chloroform).

---

[1]) Bezifferung des Toluchinons s. Bd. VII, S. 645.

Dibenzoat des [d-Campher]-chinon-β-dioxims $C_{21}H_{24}O_4N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C \end{matrix}>C_8H_{14}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-β-dioxim (Bd. VII, S. 589) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (ANGELICO, MONTALBANO, *G.* **30** II, 299; vgl. FORSTER, *Soc.* **85**, 910). — Aus heißem konz. Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 189°; aus kaltem verd. Alkohol Prismen vom Schmelzpunkt 191° (F.). F: 188° (A., M.). $[\alpha]_D^{1}$: + 3,3° (0,5013 g in 25 ccm Chloroform) (F.).

Monobenzoat des [d-Campher]-chinon-γ-dioxims $C_{17}H_{20}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-γ-dioxim (Bd. VII S. 589) und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Pyridin (FORSTER, *Soc.* **85**, 911). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 172° (Gasentwicklung). Ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in NaOH. $[\alpha]_D^{20}$: + 20,0° (0,5006 g in 50 ccm Chloroform). — Reagiert mit $NaNO_2$ in Gegenwart von Eisessig unter Bildung einer Verbindung $C_{17}H_{19}O_4N_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{17}H_{19}O_4N_3$. *B.* Aus dem Monobenzoat des [d-Campher]-chinon-γ-dioxims und $NaNO_2$ in Gegenwart von Eisessig (F., *Soc.* **85**, 912). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°.

Dibenzoat des [d-Campher]-chinon-γ-dioxims $C_{21}H_{24}O_4N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C \end{matrix}>C_8H_{14}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-γ-dioxim (Bd. VII, S. 589) und 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Pyridin (F., *Soc.* **85**, 912). — Prismen (aus Alkohol). F: 159°. $[\alpha]_D^{20}$: — 7,1° (0,3514 g in 25 ccm Chloroform).

Benzoat des Benzochinon-(1.4)-monoxims $C_{13}H_9O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzochinon-(1.4)-monoxims (Bd. VII, S. 622) und Benzoylchlorid (WALKER, *B.* **17**, 400; BRIDGE, *A.* **277**, 97). Aus Benzochinon-(1.4)-imid-oxim (Bd. VII, S. 625) und Benzoylchlorid in Gegenwart von starker Natronlauge (O. FISCHER, *A.* **286**, 153). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172—174° (B.), 175° (O. F.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, heißem Alkohol, weniger in Äther, unlöslich in Wasser (W.). — Wird von kalter konz. Schwefelsäure in das Oxim und Benzoesäure zerlegt (B.). Addiert 2 Atome Chlor unter Bildung von $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_4Cl_2:O$; analog erfolgt Addition von Brom.

Benzochinon-(1.4)-dimethylimoniumchlorid-oximbenzoat $C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$. *B.* Aus p-Nitroso-dimethylanilin und Benzoylchlorid in Benzol (EHRLICH, COHN, *B.* **26**, 1756; vgl. KNORR, *A.* **293**, 48). — Flocken (aus Alkohol durch Äther). Schmeckt bitter (E., C.). Schmilzt bei 91—92° unter Zersetzung (E., C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, sehr schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (E., C.). — Mit Zinkstaub entsteht p-Amino-dimethylanilin (E., C.). Verbindet sich mit Basen wie Dimethylanilin und mit Phenolen zu Farbstoffen (E., C.).

Benzochinon-(1.4)-benzimid-oximbenzoat $C_{20}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_4:N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-imid-oxim (Bd. VII, S. 625) und Benzoylchlorid in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. verd. Natronlauge unter Kühlung (O. FISCHER, *A.* **286**, 153). — Dunkelbraune Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

Monobenzoat des Benzochinon-(1.4)-dioxims $C_{13}H_{10}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$. *B.* Zu einer kalten, filtrierten Pyridinlösung von Benzochinon-(1.4)-dioxim (Bd. VII, S. 627) fügt man 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid unter starkem Schütteln (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **33** I, 238). — Ziegelrote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzen sich langsam bei 160°. Schwer löslich in organischen Solvenzien, außer in Alkohol. Leicht löslich in Alkalien. — Beständig gegen Ferricyankalium.

Benzoat des 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) $C_{13}H_8O_3NCl$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_3Cl:O$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren (KEHRMANN, *B.* **27**, 218; *A.* **279**, 31) Formen beim Kochen des Benzoats des Benzochinon-(1.4)-dichlorid-monoxims (S. 291) mit 50%igem Alkohol (BRIDGE, *A.* **277**, 98). Die beiden Stereoisomeren entstehen auch aus 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (Bd. VII, S. 631) mit alkoh. Natriumäthylat und Benzoylchlorid (B.) oder beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (K., *A.* **279**, 31). Man trennt die beiden Benzoate durch kochenden Alkohol (B.; K., *A.* **279**, 31).

a) Höherschmelzende Form, α-Form. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 197° (B.), 192° (K., *A.* **279**, 31). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (B.).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (B., K., *A.* **279**, 31). Viel löslicher als die α-Form (B.; K.).

Benzoat des 2-Brom-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) $C_{13}H_8O_3NBr$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_3Br:O$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen beim Kochen des Benzoats des Benzochinon-(1.4)-dibromid-monoxims (S. 291) mit verd. Alkohol; man trennt die beiden

Formen durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol (BRIDGE, *A.* **277**, 102; vgl. KEHRMANN, *A.* **279**, 27).

a) Höherschmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. In Alkohol schwerer löslich (B.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. In Alkohol leichter löslich (B.).

Benzoat des 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) $C_{13}H_7O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2Br_2:O$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (Bd. VII, S. 641) und Benzoylchlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BRIDGE, *A.* **277**, 102). Aus dem Kaliumsalz des Oxims und Benzoylchlorid in wäßr. alkal. Lösung (FORSTER, ROBERTSON, *Soc.* **79**, 688). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 191° (B.), 197° (F., R.). Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich in Essigester (F., R.).

Benzoat des Toluchinon-oxims-(4)[1] $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_3(CH_3):O$. *B.* Aus dem Silbersalz des Toluchinon-oxims-(4) (Bd. VII, S. 647) in äther. Lösung oder besser aus dem Natriumsalz in alkoh. Lösung und Benzoylchlorid (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 770; vgl. M., *Am.* **22**, 402). — Das Rohprodukt ist zerlegbar in zwei Fraktionen (Stereoisomere) vom Schmelzpunkt 193° (hellgelbe Nadeln) und vom Schmelzpunkt 144°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, $CHCl_3$ und Eisessig.

Benzoat des Toluchinon-oxims-(1)[1] $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_3(CH_3):O$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Toluchinon-oxims-(1) (Bd. VII, S. 648) und Benzoylchlorid in Alkohol (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 775). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 177° (Zers.). Leichter löslich als das Benzoat des Toluchinon-oxims-(4) (s. o.).

Monobenzoat des Toluchinon-dioxims $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Toluchinon-dioxim und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **33 I**, 239). — Gelbliche Krystalle (aus heißem Alkohol). Bräunt sich schnell an der Luft. F: 180° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther; sehr leicht löslich in Ammoniak und Ätzalkalien. — Beständig gegen Ferricyankalium.

Benzoat des 5 oder 6 (?)-Chlor-toluchinon-oxims-(1) $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2Cl(CH_3):O$. *B.* Beim Kochen des Benzoats des Toluchinon-dichlorid-(5.6 ?)-oxims-(1) (S. 291) mit 75%igem Alkohol (MORGAN, *Am.* **22**, 407). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185—193° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens).

Benzoat des 5 oder 6 (?)-Brom-toluchinon-oxims-(4) $C_{14}H_{10}O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2Br(CH_3):O$. *B.* Man kocht das Benzoat des Toluchinon-dibromid-(5.6 ?)-oxims-(4) (S. 291) mit Alkohol und krystallisiert das bei 155—170° schmelzende Gemisch von Isomeren aus Alkohol um (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 773). — F: 174°.

Benzoat des 5 oder 6 (?)-Brom-toluchinon-oxims-(1) $C_{14}H_{10}O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2Br(CH_3):O$. *B.* Beim Kochen des Benzoats des Toluchinon-dibromid-(5.6 ?)-oxims-(1) (S. 291) mit 75%igem Alkohol (MORGAN, *Am.* **22**, 405). — Gelbes, krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Kann aus Alkohol in 2 Formen (Prismen und Platten) erhalten werden, die beide bei 184° schmelzen.

Benzoat des Thymochinon-oxims-(1)[2] $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2(CH_3)\cdot[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Thymochinon-oxims-(1) (Bd. VII, S. 664) und Benzoylchlorid (R. SCHIFF, *B.* **8**, 1501). — Gelbe Krystalle (aus Benzol-Ligroin). Triklin pinakoidal (DUPARC, STROESCO, *Z. Kr.* **27**, 616; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 175). F: 110°.

Benzoat des 3-Chlor-thymochinon-oxims-(1)[2] $C_{17}H_{16}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das in Natronlauge gelöste 3-Chlor-thymochinon-oxim-(1) (Bd. VII, S. 666) (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 103). — Citronengelbe Krystalle (aus Benzol-Ligroin). Monoklin prismatisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 77; *A.* **310**, 103; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 149, 176). F: 126—127°.

Benzoat des 6-Chlor-thymochinon-oxims-(4)[2] $C_{17}H_{16}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6HCl(CH_3)\cdot[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das in Natronlauge gelöste 6-Chlor-thymochinon-oxim-(4) (Bd. VII, S. 666) (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 98). — Goldgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 128—129°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig.

Benzoat des 3-Brom-thymochinon-oxims-(1)[2] $C_{17}H_{16}O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus 3-Brom-thymochinon-oxim-(1) (Bd. VII, S. 667) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 103). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol-Ligroin). Monoklin prismatisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75; *A.* **310**, 102; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 176). F: 119—120°.

---

[1] Bezifferung des Toluchinons s. Bd. VII, S. 645.

[2] Bezifferung des Thymochinons s. Bd. VII, S. 662.

Benzoat des 6-Brom-thymochinon-oxims-(4)[1] $C_{17}H_{16}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das in Natronlauge gelöste 6-Brom-thymochinon-oxim-(4) (Bd. VII, S. 667) (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 98). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 130—131°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig.

Benzoat des 3-Jod-thymochinon-oxims-(1) $C_{17}H_{16}O_3NI = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus 3-Jod-thymochinon-oxim-(1) (Bd. VII, S. 668) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 104). — Orangerote Prismen (aus Benzol-Ligroin). Rhombisch bipyramidal (STROESCO, *Z. Kr.* **27**, 618; *A.* **310**, 104; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 177). F: 144°.

Benzoat des 6-Jod-thymochinon-oxims-(4)[1] $C_{17}H_{16}O_3NI = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das in Natronlauge gelöste 6-Jod-thymochinon-oxim-(4) (Bd. VII, S. 668) (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 99). — Orangegelbe flache Nadeln (aus Ligroin). F: 144°. Etwas weniger löslich als die entsprechende Chlor- und Bromverbindung (s. o.).

Bis-benzoyloximino-dicyclopentadien $C_{24}H_{18}O_4N_2$ =

```
HC——————————CH—CH——————————CH
 ‖           |   |          ‖
HC—C(:N·O·CO·C6H5)—CH—CH—C(:N·O·CO·C6H5)—CH
```

(?). *B.* Aus dem Dioxim des Dioxo-dicyclopentadiens (Bd. VII, S. 704) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (THIELE, *B.* **33**, 669). — Krystallpulver oder Nädelchen (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 208—209° (Zers.).

Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) $C_{17}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_6:O$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) (Bd. VII, S. 712) und Benzoylchlorid (WORMS, *B.* **15**, 1817). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig und Alkohol). F: 114°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure das Phenyl-naphthoxazol nebenstehender Formel (Syst. No. 4202).

[Formel: Naphthalinring mit O und N, $C \cdot C_6H_5$]

Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2) $C_{17}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_6:O$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2) (Bd. VII, S. 715) und Benzoylchlorid (FUCHS, *B.* **8**, 1022) oder aus dem Oxim mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (MEISENHEIMER, WITTE, *B.* **36**, 4169). Aus dem Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-dimethylacetal-(1)-oxims-(2) (s. u.) durch Behandeln mit Säuren (M., WI.). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + $CHCl_3$ oder aus Essigester). F: 162° (WORMS, *B.* **15**, 1816), 189—190° (Zers.) (M., WI.). Ziemlich löslich in Eisessig, Chloroform, Essigester, schwerer in CS_2 und kaltem Benzol, sehr wenig in Alkohol, Äther (M., WI.), Ligroin, Wasser (WO.). — Gibt mit Zinn und Salzsäure das Phenyl-naphthoxazol nebenstehender Formel (Syst. No. 4202) (WO.).

[Formel: Naphthalinring mit N und O, $C \cdot C_6H_5$]

Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-dimethylacetal-(1)-oxims-(2) $C_{19}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_6(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-dimethylacetal-(1)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 716), Benzoylchlorid und Natronlauge unter Eiskühlung (MEISENHEIMER, WITTE, *B.* **36**, 4171). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 109—110°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Säuren in das Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2) (s. o.) übergeführt.

Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximmethyläthers-(1) $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximmethyläther-(1) (Bd. VII, S. 719) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4171; **40**, 4348). — Schwachgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 116—119° (H., G., *B.* **40**, 4348). Farbintensität der Lösung in Alkohol, Benzol, Chloroform: H., G., *B.* **39**, 4171; **40**, 4348. — Regeneriert mit konz. Schwefelsäure wieder Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximmethyläther-(1) (H., G., *B.* **39**, 4171).

Benzoat des Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximbenzyläthers-(1) $C_{24}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximbenzyläther-(1) (Bd. VII, S. 719) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (H., G., *B.* **39**, 4171; **40**, 4349). — Schwachgelbe Nädelchen. F: 116°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Farbintensität der Lösung in Alkohol, Benzol, Chloroform: H., G.

Benzoat des 2-Phenyl-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) $C_{19}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_3(C_6H_5):O$. *B.* Aus 2-Phenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (Bd. VII, S. 740) und Benzoylchlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BORSCHE, *A.* **312**, 217). — Braungelbe

[1] Bezifferung des Thymochinons s. Bd. VII, S. 662.

Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 174°—175° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äthylalkohol und Methylalkohol.

Benzoat des β-Benzilmonoxims $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Als Nebenprodukt neben N-Benzoyl-benzimidchlorid bei der Einw. von PCl_5 auf α-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) in Äther (BECKMANN, SANDEL, *A.* **296**, 283). Aus β-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (B., S.). — F: 137°. — Wird durch alkoh. Kali zu Benzoesäure und β-Benzilmonoxim verseift.

Benzoat des Phenanthrenchinonmonoxims $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C_{14}H_8{:}O$. *B.* Durch Behandeln von Phenanthrenchinon-monoxim (Bd. VII, S. 803) mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von überschüssiger Alkalilauge (PSCHORR, BRÜGGEMANN, *B.* **35**, 2743). — Nadeln (aus Aceton). F: 174—175° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig. — Gibt mit $SnCl_2$ und heißer alkoh. Salzsäure 9-Oxy-10-amino-phenanthren (Syst. No. 1861).

Dibenzoat des Phenanthrenchinondioxims $C_{28}H_{18}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:})_2C_{14}H_8$. *B.* Beim Schütteln von Phenanthrenchinondioxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Gegenwart von Benzol, neben Phenanthrofurazan $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C{:}N \\ | \\ C_6H_4 \cdot C{:}N \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 4497) (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **40**, 2458). — Weiße Blättchen (aus Benzol). F: 209—210°. Löslich in Chloroform, sonst schwer löslich.

Benzoat des 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) $C_{25}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C_6H_2(C_6H_5)_2{:}O$. *B.* Durch Benzoylierung des 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) (Bd. VII, S. 825) (BORSCHE, *A.* **312**, 227). — Goldbraune Prismen oder zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 163—164° (Zers.). — Liefert bei der Verseifung 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) zurück.

Dibenzoat des Hexanon-(5)-dioxims-(2.3) $C_{20}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C({:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Nitrosooxydimethylpyrrols $\begin{matrix} HC \text{———} C{:}N \cdot ONa \\ \| \\ CH_3 \cdot C \cdot NO{:}C \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3181) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16 I**, 275). — Blättchen (aus Alkohol). F: 169°.

Tribenzoat des Hexantrioxims-(2.3.5) $C_{27}H_{23}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C({:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C({:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem in 10%iger Natronlauge gelösten Hexantrioxim-(2.3.5) (Bd. I, S. 808) mit Benzoylchlorid (ANGELICO, CALVELLO, *G.* **34 I** 46). — Weißes Krystallpulver (aus Benzol). Zersetzt sich bei 180°.

3.5-Dibenzoat des 1-Methyl-cyclohexan-trioxims-(3.4.5) $C_{21}H_{19}O_5N_3$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit dem 3.5-Dibenzoat des 3.4.5-Trihydroxylamino-1-methyl-benzols $CH_3 \cdot C_6H_2(NH \cdot OH)(NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1936).

$$\begin{matrix} & N \cdot OH & \\ & \| & \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C & C & C{:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ H_2C & CH & CH_2 \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix}$$

Tribenzoat des α.β.δ- oder α.γ.δ-Trioximino-α-phenyl-pentans $C_{32}H_{25}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot C({:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C({:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C({:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C({:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von α.β.δ- oder α.γ.δ-Trioximino-α-phenyl-pentan (Bd. VII, S. 865) (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **14 I**, 701). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°.

Benzoat des Methyl-[α-methoxy-isopropyl]-ketoxims $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-methoxyisopropyl-ketoxim (Bd. I, S. 833) und Benzoylchlorid in absol. Äther in Gegenwart von Kaliumcarbonat in der Wärme (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **35**, 3724). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 74—75°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und verd. kalten Mineralsäuren.

Benzoat des Methyl-[α-nitrosyloxy-isopropyl]-ketoxims $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot NO$. *B.* Aus dem Nitrit des Methyl-oxyisopropyl-ketoxims (Bd. I, S. 833) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (J. SCH., *B.* **35**, 2334). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°.

Benzoat des 2-Hydroxylamino-2-methyl-pentanons-(4), Benzoat des „Diacetonhydroxylamins" $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution

vgl. indessen CUSMANO, *G.* **39** II, 336 Anm. — *B.* Aus Diacetonhydroxylamin (Bd. IV, S. 541) und Benzoylchlorid in der Wärme (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1378). — Blättchen (aus Aceton + Wasser oder Petroläther). F: 165° (H., J.). Leicht löslich in verd. Natronlauge (H., J.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (H., J.).

Benzoat des 1-Methoxy-1-methyl-cyclohexan-oxims-(2) $C_{15}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methoxy-1-methyl-cyclohexan-oxim-(2) (Bd. VIII, S. 2) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (WALLACH, *A.* **359**, 301). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 97—98°. Sehr leicht löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform.

Benzoat des Terpinennitrosits (Bd. V, S. 127) $C_{17}H_{20}O_4N_2 = \begin{smallmatrix}CH_3\\ ON\cdot O\end{smallmatrix}\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2 \text{———————} CH_2\\ C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 30 g Terpinennitrosit und 20 g Benzoylchlorid in 300 ccm wasserfreiem Äther (WALLACH, *A.* **245**, 274). — Tafeln (aus Alkohol). F: 77—78°.

Salicylaldehyd-oximbenzoat $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Salicylaldoxim mit Benzoylchlorid auf 60° (BECKMANN, *B.* **26**, 2624) oder aus Salicylaldoxim und Benzoylchlorid in Äther (MINUNNI, VASSALLO, *G.* **26** I, 462). — Nadeln (aus Äther); Blättchen (aus Eisessig). F: 117° (B.), 114,5—115° (M., V.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ blaugrün gefärbt (B.). — Beim Erhitzen entsteht Salicylsäurenitril (B.). Wird durch Chlorwasserstoff in der Kälte in äther. Lösung in Salicylsäurenitril und Benzoesäure gespalten (M., V.). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Benzoylsalicylsäurenitril (B.).

Benzoylsalicylaldehyd-oximbenzoat, Dibenzoat des Salicylaldoxims $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 1 Tl. Salicylaldoxim mit 10 Tln. 10%iger Natronlauge und 2 Tln. Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* **26**, 2625). Aus dem Salicylaldehyd-oximbenzoat oder aus 2-Benzoyloxy-benzaldoxim (S. 151) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (B.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 126°. — Zerfällt beim Erhitzen in Benzoesäure und Benzoylsalicylsäurenitril (B.).

Benzoat des Anis-anti-aldoxims $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen des Anis-anti-aldoxims und Benzoylchlorid in absol. Äther (MINUNNI, CORSELLI, *G.* **22** II, 169). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 109—110° (M., C.). — Wird von Chlorwasserstoff in Äther in der Kälte in Anissäurenitril und Benzoesäure zerlegt (M., VASSALLO, *G.* **26** I, 461). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entstehen Anisaldehydphenylhydrazon und N'-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin (M., C.).

Benzoat des 6-Benzoyloxy-3-tert.-butyl-benzaldoxims $C_{25}H_{23}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_3[C(CH_3)_3]\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 124) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **16**, 639). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich in Petroläther, leicht in Chloroform, Äther, Benzol, CS_2.

Benzoat des 5-Brom-6-benzoyloxy-3-tert.-butyl-benzaldoxims $C_{25}H_{22}O_4NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br[C(CH_3)_3]\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-tert.-butyl-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 124) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (D., R., *Am.* **16**, 644). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Äther und Petroläther.

Benzoin-oximbenzoat $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzoinoxim (Bd. VIII, S. 175) und Benzoylchlorid in Äther (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 451). — Platten (aus Alkohol). F: 165—166°. Schwer löslich in Alkohol (1 Tl. löst sich in ca. 30 Tln. siedendem Alkohol), ziemlich löslich in Chloroform und Essigester. — Gibt bei der Hydrolyse durch Säuren oder Alkalien Benzoin, Benzoesäure und Hydroxylamin.

Benzoat des 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-dibromid-(5.6?)-oxims-(4) $C_{14}H_{11}O_4NBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_3Br_2(O\cdot CH_3):O$. *B.* Aus dem Benzoat des 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) (S. 297) und Brom in Chloroform unter Kühlung (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **22**, 487). — Gelblichweiß. F: 153—154°. — Gibt beim Kochen mit 60%igem Alkohol das Benzoat des 5 oder 6(?)-Brom-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) (S. 297).

1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-bis-oximbenzoat-(4.6) $C_{22}H_{23}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C\!<\!\begin{smallmatrix}C(CH_3)(OH) \text{———} CH\\ CH_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dioxim-(4.6) (Bd. VIII, S. 229) mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 0° innerhalb 24 Stdn. (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **40**, 2246). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 139,5° (Bad 125°), 141° (Bad 137°) (schwaches Aufschäumen und Schwärzung). Schwer löslich in kaltem Alkohol

und heißem Ligroin, ziemlich schwer in kaltem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in kaltem Aceton, sehr leicht in heißem Benzol und Aceton. Löslich in Alkalien.

Tribenzoat des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dioxims-(4.6) $C_{29}H_{24}O_6N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_3(CH_3)_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dioxim-(4.6) (Bd. VIII, S. 229) mit Benzoylchlorid in Pyridin innerhalb 4 Tagen bei 20° (B., R., *B.* **40**, 2247). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 153° (Bad 142°) unter Aufschäumen zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Aus Benzol umkrystallisiert, wird es bei ca. 110° weich (Bad 97°), bei 115° zähflüssig, allmählich rotbraun und schäumt bei 140° auf. Sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in kaltem Äther, leicht in kaltem Benzol und heißem Äther, Alkohol und Ligroin, sehr leicht in heißem Benzol. Unlöslich in Alkalien.

Benzoat des 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_3(O \cdot CH_3):O$. *B.* Das Natriumsalz des 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) (Bd. VIII, S. 235) wird in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol versetzt und mit Benzoylchlorid geschüttelt (Bridge, Morgan, *Am.* **22**, 486). — Strohgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, wenig in Benzol, Ligroin, unlöslich in Äther und CS_2. — Gibt in Chloroformlösung mit Brom ein Dibromid (S. 296).

Benzoat des 2-Äthoxy-benzochinon-(1.4)-oxims-(1) $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_3(O \cdot C_2H_5):O$. *B.* Aus 2-Äthoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) (Bd. VIII, S. 236) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Kraus, *M.* **12**, 374). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 155°.

Benzoat des 5 oder 6 (?) - Brom - 2 - methoxy - benzochinon - (1.4) - oxims - (4) $C_{14}H_{10}O_4NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_2Br(O \cdot CH_3):O$. *B.* Aus dem Benzoat des 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-dibromid-(5.6 ?)-oxims-(4) (S. 296) durch Kochen mit 60%igem Alkohol (Bridge, Morgan, *Am.* **22**, 488). — Prismen (aus Alkohol). F: 178° (Zers.).

Benzoat des x-Äthoxy-2-äthyl-benzochinon-(1.4)-monoxims (vgl. Bd. VIII, S. 275) $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_2(C_2H_5)(O \cdot C_2H_5):O$. *B.* Aus x-Äthoxy-2-äthyl-benzochinon-(1.4)-monoxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Kraus, *M.* **12**, 377). — Krystalle (aus Alkohol).

Tetrabenzoat des Pentantriol-(3.4.5)-oxims-(1) $C_{33}H_{27}O_8N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pentantriol-(3.4.5)-oxim-(1) (Bd. I, S. 857) durch Benzoylieren (Kiliani, *B.* **41**, 120). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

Benzoat des 4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxims $C_{15}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_2(O \cdot CH_3)_2:O$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VIII, S. 376) durch Erwärmen mit überschüssigem Benzoylchlorid (Fabinyi, Széki, *B.* **39**, 3684). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 190—193° (Zers.).

Formhydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-formyl-hydroxylamin $C_8H_7O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot OH$. *B.* Aus Formhydroxamsäure (Bd. II, S. 90) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge bei 5°, neben Benzoyl-formhydroximsäure-benzoat (s. u.) und Dibenzhydroxamsäure (S. 303) (Jones, *Am.* **20**, 31). Aus Formhydroxamsäure und Benzoesäureanhydrid bei 70—75° (Biddle, *A.* **310**, 15). Entsteht in geringer Menge aus Natriumisonitromethan (Bd. I, S. 76) durch Benzoylchlorid in Äther bei nachfolgendem Behandeln des entstandenen Öls mit alkoh. Kali (J., *Am.* **20**, 25). — Prismen. F: 76,5—77,5° (J.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser, fast unlöslich in Ligroin, löslich in Natriumdicarbonat (J.). — Gibt mit PCl_5 das Benzoat des Formylchloridoxims (s. u.).

Benzoyl-formhydroximsäure-benzoat $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Formhydroxamsäure und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge bei 5°, neben Formhydroxamsäure-benzoat und Dibenzhydroxamsäure (Jones, *Am.* **20**, 32). — Nadeln. F: 109—111°. Leicht löslich in warmem Äther, schwer in kaltem Äther und warmem Ligroin, unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien.

Benzoat des Formylchloridoxims $C_8H_6O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CHCl$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf Formhydroxamsäure-benzoat (s. o.) bei gelinder Wärme (Biddle, *A.* **310**, 15). — Nadeln (aus Äther). F: 53,5—54,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren sowie beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Benzoesäure und Salzsäure. Beim Behandeln mit überschüssigem Anilin in äther. Lösung entsteht zunächst Benzanilid und

Formylchloridoxim (Bd. I, S. 91), durch weitere Einw. von Anilin auf dieses auch Formanilidoxim.

Acethydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-acetyl-hydroxylamin $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(OH) \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei 2-tägigem Stehen von Natriumisonitroäthan (Bd. I, S. 101), mit Benzoylchlorid bei 0° in Äther oder Wasser (NEF, *B.* **29**, 1219; JONES, *Am.* **20**, 4). Aus Acethydroxamsäure (Bd. II, S. 187) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (N.; J.). — Krystalle (aus Äther). F: 69—70° (N.; J.). — Geht beim Liegen in eine bei 98—99° schmelzende, beständigere Modifikation über (N.; J.). Letztere bildet monokline Krystalle (aus Äther) (ZIRNGIEBL, *Am.* **20**, 7; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 544). Zur Umwandlung der beiden Formen ineinander vgl. auch: CAMERON, *C.* **1898** II, 478. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Äther, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin und Benzol; löslich in $NaHCO_3$ (J.). — Wird durch Alkalien oder heißes Wasser leicht in Benzoesäure und Acethydroxamsäure gespalten (J.). — $NaC_9H_8O_3N$. Krystalle (aus Alkohol durch Äther). Leicht löslich in Wasser (J.).

Benzoyl-acethydroximsäure-benzoat $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Natriumisonitroäthan (Bd. I, S. 101) bei 0° in Äther oder Wasser, neben anderen Produkten (NEF, *B.* **29**, 1219; JONES, *Am.* **20**, 9). Aus Benzoylchlorid und der Natriumverbindung des Acethydroximsäure-benzoats (s. o.) in Äther (J.). — Öl. Nicht rein erhalten. Unlöslich in Alkalien. — Gibt mit alkoh. Kali Acethydroxamsäurebenzoat.

Benzoat der Äthylnitrolsäure $C_9H_8O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylnitrolsäure (Bd. II, S. 189) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (V. MEYER, *B.* **27**, 1600; NEF, *A.* **280**, 284). In geringer Menge bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumisonitroäthan (Bd. I, S. 101) (JONES, *Am.* **20**, 8). — Blättchen (aus Toluol), Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 137° (V. M.), 135° (N.; J.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol (N.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in N_2O, Essigsäure und Benzoesäure (V. M.). Kalte Natronlauge spaltet in Benzoesäure und Äthylnitrolsäure (N.).

Benzoat der Propylnitrolsäure $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propylnitrolsäure (Bd. II, S. 247) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (PONZIO, *G.* **33** I, 511). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Petroläther (Kp: 80—110°), sehr wenig löslich in Äther.

Benzoat der Isoamylnitrolsäure $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt 4-Nitro-2-methyl-butan (Bd. I, S. 140) erst einige Minuten mit konz. Kalilauge, versetzt die Lösung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure und schüttelt dann mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1280). — Prismen (aus Äther). F: 83°.

Benzoat des Isocapronamidoxims $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isocapronamidoxim (Bd. II, S. 329) und Benzoylchlorid (JACOBY, *B.* **19**, 1502). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 105—106°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in Säuren.

Dibenzoat des Oxalsäure-bis-amidoxims $C_{16}H_{14}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NH_2)-]_2$ bezw. $[C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot C(:NH)-]_2$. *B.* Beim Eintragen von Oxalsäure-bis-amidoxim (Bd. II, S. 557) in heißes Benzoylchlorid (ZINKEISEN, *B.* **22**, 2947). Aus Oxalsäure-bis-amidoxim und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (HOLLEMAN, *R.* **13**, 84). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 217° (Z.), 222° (H.). Leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol (Z.). Unlöslich in Alkalien und Mineralsäuren (H.). — Durch konz. Schwefelsäure entsteht Benzoesäure (H.).

Benzoat des Phenylsulfon-cyanformaldoxims $C_{15}H_{10}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CN) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsulfon-cyanformaldoxim (Bd. VI, S. 311) und der berechneten Menge Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 634). — Stäbchen (aus absol. Alkohol). F: 153°.

Benzoat des [4-Chlor-phenylsulfon]-cyanformaldoxims $C_{15}H_9O_4N_2ClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CN) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Chlor-phenylsulfon]-cyanformaldoxims (Bd. VI, S. 328) und der berechneten Menge Benzoylchlorid in Gegenwart von viel Äther (T., L., *Ar.* **247**, 634). — Stäbchen. F: 162°.

Benzoat des [4-Brom-phenylsulfon]-cyanformaldoxims $C_{15}H_9O_4N_2BrS = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CN) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Brom-phenylsulfon]-cyan-

formaldoxims (Bd. VI, S. 331) und Benzoylchlorid in Gegenwart von wenig Äther (T., L. *Ar.* **247**, 635). — Stäbchen. F: 171°.

Benzoat des [4-Jod-phenylsulfon]-cyanformaldoxims $C_{15}H_9O_4N_2IS = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CN)\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [4-Jod-phenylsulfon]-cyanformaldoxims (Bd. VI, S. 335) und Benzoylchlorid in Gegenwart von wenig Äther (T., L., *Ar.* **247**, 635). — Stäbchen. F: 175°.

Benzoat des Malonsäure-monoamidoxims $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Malonsäuremonoamidoxim (Bd. II, S. 590) durch Benzoylieren (Modeen, *B.* **27** Ref., 261). — F: 135°. — Beim Erhitzen entsteht 3-Methyl-5-phenyl-1.2.4-oxdiazol $C_6H_5\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O-N}{N}{>}C\cdot CH_3$.

Benzoat des Malonsäure-nitril-amidoxims $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Malonsäurenitril-amidoxim (Bd. II, S. 591) durch Benzoylieren (Schmidtmann, *B.* **29**, 1169). — Blättchen. F: 184—192° (Zers.). Leicht löslich in heißem absol. Alkohol, schwer in siedendem Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Chloroform, Ligroin.

Dibenzoat des Malon-hydroxamsäure-amidoxims $C_{17}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Malon-hydroxamsäure-amidoxim (Bd. II, S. 591) durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Modeen, *B.* **27** Ref., 261). — F: 165°.

Dibenzoat des Malonsäure-bis-amidoxims $C_{17}H_{16}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)]_2CH_2$ bezw. $[C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)]_2CH_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-amidoxim (Bd. II, S. 591) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Schmidtmann, *B.* **29**, 1170). — Nadeln. F: 183—185° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Chloroform, Äther, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Natronlauge in Wasser und Bis-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-methan $C_6H_5\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot N}{N}{>}C\cdot CH_2\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\ \ O}{N}{>}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4707).

Dibenzoat des Bernsteinsäure-bis-amidoxims $C_{18}H_{18}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2-]_2$ bezw. $[C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Bernsteinsäure-bis-amidoxim (Bd. II, S. 617), gelöst in 2 Mol.-Gew. Natronlauge, und 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (Sembritzki, *B.* **22**, 2960). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 192°. Leicht löslich in siedendem Amylalkohol, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aceton. — Gibt beim 5-stdg. Erwärmen auf 150—160° in Gegenwart von Wasser $\alpha.\beta$-Bis-[5-phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(3)]-äthan $C_6H_5\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O-N}{N}{>}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N-O}{N}{>}C\cdot C_6H_5$.

Tetrabenzoat der Verbindung $C_8H_{13}O_6N_3$ (Bd. II, S. 617) $C_{36}H_{29}O_{10}N_3 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO]_2NH$. *B.* Aus der Verbindung $C_8H_{13}O_6N_3$ und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Garny, *B.* **24**, 3437). — F: 123°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Monobenzoat des Carbhydroxamsäureäthylesters, N-Benzoyloxy-urethan $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-Oxy-urethans (Bd. III, S. 95) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Wasser (Jones, *Am.* **20**, 49). — Krystalle. F: 38—39°. Kp_{20}: 180—190° (teilw. Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Dibenzoylderivat des Carbhydroxamsäureäthylesters $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Benzoyloxy-urethans (erhalten aus diesem mit Natriumäthylat) und Benzoylchlorid in absol. Äther (J., *Am.* **20**, 50). — Prismen (aus Äther und Ligroin). F: 72—75°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in warmem Ligroin.

Dibenzoylderivat des Oxyguanidins $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N.N'-Dioxy-guanidin-hydrobromid (Bd. III, S. 97) und Benzoylchlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumdicarbonat unter Kühlung, neben anderen Produkten (Wieland, Bauer, *B.* **40**, 1689). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 162—163°. Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol; unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren unter Abspaltung von Benzoesäure 3-Imino-5-phenyl-1.2.4-oxdiazoldihydrid (Syst. No. 4548)

Benzoat des Nitrosoformamidoxims, Benzoat der Aminomethylnitrosolsäure $C_8H_7O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot NO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NO$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Aminomethylnitrosolsäure (Bd. III, S. 97) in verd. Sodalösung und Benzoyl-

chlorid unter Kühlung (WIELAND, *B.* **38**, 1460). — Zeisiggrüne Blättchen (aus wenig Methylalkohol). F: 119°.

Dibenzoat des Azoxydicarbonsäure-bis-amidoxims $C_{16}H_{14}O_5N_6$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$: $C(NH_2) \cdot N \underset{O}{=} N \cdot C(NH_2)$:$N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N \underset{O}{=} N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Benzoylieren von Azoxydicarbonsäure-bis-amidoxim (Bd. III, S. 124) (WIELAND, BAUER, *B.* **40**, 1689). Aus N.N'-Dioxy-guanidinhydrobromid (Bd. III, S. 97) mit Benzoylchlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumdicarbonat unter Kühlung, neben anderen Produkten (W., B.). — Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 155°. Wird durch Reiben sehr stark elektrisch. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol oder anderen Solvenzien unter Bildung von Benzoesäure. Zerfällt mit Natronlauge unter Bildung von Benzoesäure, Oxyharnstoff und Stickstoff.

Dibenzoat des α-Oxy-n-caprylsäure-amidoxims $C_{22}H_{26}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$: $C(NH_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt s. bei α-Oxy-n-caprylsäure-amidoxim, Bd. III, S. 349.

Benzoat des Brenztraubensäure-methylester-oxims $C_{11}H_{11}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$: $C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Brenztraubensäure-methylester-oxim (Bd. III, S. 616) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1071). — F: 103° (korr.). Kp_{12}: 190° (teilw. Zers.). — Wird durch H_2SO_4 bereits bei 0° verseift.

Benzoat des 2.2-Dimethyl-butanoxim-(3)-nitrils-(1) $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$: $C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-butanoxim-(3)-nitril-(1) (Bd. III, S. 696) in Äther und Benzoylchlorid in Gegenwart von 3%iger Kalilauge (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **35**, 3727). — Prismen (aus Ligroin). F: 64°.

Benzoat des α.α-Diäthyl-acetessigsäure-äthylester-oxims $C_{17}H_{23}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$:$C(CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Diäthyl-acetessigsäureäthylester-oxim (Bd. III, S. 711) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (BETTI, *G.* **28** I, 276). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70—71°.

Bis-[α-benzoyloximino-acetessigester]-azin $C_{26}H_{26}O_8N_4$ = $[C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$:$C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)$:$N-]_2$. *B.* Aus Bis-[α-oximino-acetessigester]-azin und Benzoylchlorid in Gegenwart von NaOH (BETTI, NICCOLI, *G.* **34** I, 191). — Gelbe Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 150°.

Benzoyloximino-cyan-essigsäure-methylester $C_{11}H_8O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$:$C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem wasserfreien Natriumsalz des Oximino-cyan-essigsäure-methylesters (Bd. III, S. 775), verteilt in trocknem Benzol, und Benzoylchlorid (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 534). — Blättchen (aus Benzol). F: 131—132°. Fast unlöslich in Ligroin.

Benzoat des Oxims des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids, Trimethyl-[β-benzoyloximino-propyl]-ammoniumchlorid $C_{13}H_{19}O_2N_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$:$C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Aus dem Oxim des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids (Bd. IV, S. 315) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (E. SCHMIDT, FURNÉE, *Ar.* **236**, 352). — $C_{13}H_{19}O_2N_2Cl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 165°. — $2C_{13}H_{19}O_2N_2Cl + PtCl_4$. F: 212°.

Benzoat des Methyl-[α-benzamino-isopropyl]-ketoxims, Dibenzoylderivat des Amylennitrolamins $C_{19}H_{20}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$:$C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Amylennitrolamin (Bd. IV, S. 320) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (WALLACH, *A.* **262**, 332). — Krystalle (aus Alkohol und Essigester). — F: 142—143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Essigester; unlöslich in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit der entsprechenden Menge alkoh. Kalis Methyl-[α-benzamino-isopropyl]-ketoxim (S. 211).

Benzoat des Methyl-[β-benzamino-isobutyl]-ketoxims, Dibenzoylderivat des Diacetonamin-oxims $C_{20}H_{22}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$:$C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Diacetonamin-oxim (Bd. IV, S. 323) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (KOHN, *B.* **34**, 794). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121—123°.

Benzoat des Methyl-[β-(methyl-benzoyl-amino)-isobutyl]-ketoxims, Dibenzoylderivat des N-Methyl-diacetonamin-oxims $C_{21}H_{24}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N$:$C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-diacetonamin-oxim (Bd. IV, S. 323) und

Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (HOCHSTETTER, KOHN, *M.* **24**, 778). — Weißes Pulver (aus Alkohol durch Wasser). F: 100—103°.

b) N-Benzoyl-hydroxylamin und seine Derivate.

Benzhydroxamsäure, N-Benzoyl-hydroxylamin $C_7H_7O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. **Benzhydroximsäure** $C_7H_7O_2N = C_6H_5\cdot C(OH){:}N\cdot OH$. *B.* Entsteht bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin, neben Dibenzhydroxamsäure (S. 303) (LOSSEN, *A.* **161**, 347). Bei 10-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Benzamid und Hydroxylamin (HOFFMANN, *B.* **22**, 2856). Aus Benzoesäureäthylester und Hydroxylamin in Alkohol (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **18**, 740). Durch Einw. von Benzolsulfonhydroxamsäure $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot OH$ auf Benzaldehyd in wäßr.-alkoh.-alkal. Lösung (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 356). Aus Benzaldehyd beim Erwärmen mit dem Natriumsalz des Nitrohydroxylamins $Na_2N_2O_3$ (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 165; *G.* **33** II, 240; ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 28). Durch Oxydation von Benz-anti-aldoxim mit Sulfomonopersäure, neben Phenylnitromethan (Bd. V, S. 325) und anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **33**, 1781). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Phenylnitromethan mit mäßig konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler, sowie beim Eintragen der alkal. Lösung von Phenylisonitromethan in kalte Salzsäure (B., RÜST, *B.* **35**, 51). — *Darst.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat, filtriert und versetzt das Filtrat erst mit 1 Mol-Gew. Benzoesäureäthylester, dann mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat; man wäscht den entstandenen Niederschlag mit Alkohol, löst ihn dann in Wasser und fällt die Lösung durch Salzsäure (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1272). Man löst 1 Tl. salzsaures Hydroxylamin in 8—10 Tln. Wasser, gibt Soda hinzu und gießt portionenweise 3 Tle. Benzoylchlorid hinzu (die Menge Soda ist so zu bemessen, daß sie die gesamte aus den beiden Reaktionskomponenten stammende Salzsäure binden kann; erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden); alle Dibenzhydroxamsäure und ein Teil der Benzhydroxamsäure fallen aus; das Gemenge der beiden behandelt man mit Barytwasser und spaltet so die Dibenzhydroxamsäure in Benzoesäure und Benzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* **161**, 348, 358; MINUNNI, *G.* **20**, 660 Anm.).

Blättchen. Rhombisch (KLEIN, *A.* **161**, 363; **166**, 180). F: 131—132° (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 357), 129—131° (ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 28), 126° (BAMBERGER, *B.* **33**, 1786), 124—125° (LOSSEN, *A.* **161**, 352; HOFFMANN, *B.* **22**, 2856). Zersetzt sich bei höherer Temperatur plötzlich und stürmisch (L., *A.* **161**, 352). 1 Tl. löst sich in 44,5 Tln. Wasser von 6°, erheblich leichter in wärmerem Wasser, sehr leicht in Alkohol (Unterschied von Dibenzhydroxamsäure), schwer in absol. Äther, unlöslich in Benzol (L., *A.* **161**, 352). Reagiert sauer und ist einbasisch; bildet jedoch mit den Alkalien vorzugsweise saure Salze, die beim Erhitzen heftig verpuffen (L., *A.* **161**, 353). — Die Säure und ihre Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen dunkelroten Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiver dunkelkirschroter Farbe auflöst (L., *A.* **161**, 356). Benzhydroxamsäure färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an, z. B. Eisenoxydbeize rötlichbraun (WERNER, *B.* **41**, 1069). — Bei der trocknen Destillation der Benzhydroxamsäure findet in geringer Menge Zersetzung in CO_2 und Anilin statt, daneben entstehen Benzoesäure und andere Produkte; nicht ganz trocknes (?) neutrales benzhydroxamsaures Barium zersetzt sich beim Erhitzen glatt in CO_2, Bariumcarbonat und Anilin (L., *A.* **175**, 320). Benzhydroxamsäure vereinigt sich mit Thionylchlorid in Gegenwart von Äther in gelinder Wärme zu einer Additionsverbindung (MARQUIS, *C. r.* **143**, 1164). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Benzhydroxamsäure in Gegenwart von siedendem Benzol entsteht Phenylisocyanat (BECKMANNsche Umlagerung) (MA., *C. r.* **143**, 1164). Benzhydroxamsäure spaltet sich sehr leicht beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure in Hydroxylamin und Benzoesäure (L., *A.* **161**, 352). Zerfällt beim Erwärmen im Chlorwasserstoffstrom teilweise in Hydroxylamin und Dibenzhydroxamsäure (L., *A.* **281**, 173); dieselben Spaltungsprodukte entstehen aus Benzhydroxamsäure in kalter wäßr. Lösung unter dem Einfluß von Kaliumcyanid — in sehr geringem Umfange auch unter dem Einflusse von Natriumnitrit —, sowie durch Kochen mit der äquimolekularen Menge Acetessigester am Rückflußkühler (MA., *C. r.* **140**, 1398). 1 Mol.-Gew. Benzhydroxamsäure liefert mit 1 Mol.-Gew. Äthyljodid und 2 Mol.-Gew. KOH in Alkohol Benzhydroxamsäure-äthyläther (S. 302) (WALDSTEIN, *A.* **181**, 385). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Benzanilid (MINUNNI, *G.* **20**, 862). Mit Phenylhydrazin entsteht symm. Benzoylphenylhydrazin (MI.). Benzhydroxamsäure verbindet sich mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Pyridin zu $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1631) (MA., *C. r.* **143**, 1165). Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine Lösung von Benzhydroxamsäure in Natronlauge entsteht ein Produkt, welches beim Erhitzen mit Alkohol Benzanilid und N_2O liefert; analog reagieren andere Diazoverbindungen (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **38** I, 656). — Zum Nachweis von Benzhydroxamsäure eignet sich die charakteristische Reaktion mit $FeCl_3$ (s. o.).

$NH_4C_7H_6O_2N + C_7H_7O_2N$. *B.* Aus Benzhydroxamsäure und NH_3 in absol. Alkohol (LOSSEN, *A.* **281**, 172). Durch Zerlegung von α oder β oder γ-Tribenzhydroxylamin (S. 315) durch überschüssiges absol.-alkoh. Ammoniak (L., *A.* **281**, 172, 272). Blättchen oder Prismen. F: 146°. Sehr wenig löslich in Alkohol; 1 Tl. löst sich in ca. 45 Tln. kaltem Wasser. Verliert über H_2SO_4 langsam alles NH_3. — $NaC_7H_6O_2N + C_7H_7O_2N + 3H_2O$. Blättchen oder langgestreckte Tafeln. Etwas leichter als das Kaliumsalz in kaltem Wasser löslich, wenig löslich in Alkohol (L., *A.* **161**, 353). — $KC_7H_6O_2N + C_7H_7O_2N$. Flache Prismen oder Blättchen. Mäßig löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol (L., *A.* **161**, 353). — $Ca(C_7H_6O_2N)_2$. Amorpher Niederschlag (L., *A.* **161**, 355). — $Ba(C_7H_6O_2N)_2 + 2C_7H_7O_2N$. *B.* Aus dem neutralen Bariumsalze und Schwefelsäure (L., *A.* **161**, 354). Prismen, in Wasser kaum löslich. — $Ba(C_7H_6O_2N)_2$. *B.* Durch Zusatz von $BaCl_2$ zu einer mit NH_3 versetzten Lösung des sauren Kaliumsalzes (L., *A.* **161**, 354). Mikroskopische Nadeln. — $Zn(C_7H_6O_2N)_2$. Mikroskopische Prismen (L., *A.* **161**, 356).

Benzhydroxamsäure-methyläther, O-Methyl-N-benzoyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH){:}N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Äthylbenzhydroximsäure-methyläther (S. 312) (LOSSEN, *A.* **252**, 226). Man läßt Benzhydroxamsäure mit methylalkoholischem Kali und einem kleinen Überschuß von Methyljodid einen Tag stehen und zersetzt das Reaktionsprodukt mit CO_2 (L., JACOBSON, *A.* **281**, 186). — Krystalle (aus Äther durch Petroläther). Rhombisch (HECHT, *A.* **281**, 187). F: 62° (L., J.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (L.).

Benzhydroxamsäure-äthyläther, O-Äthyl-N-benzoyl-hydroxylamin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH){:}N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzhydroxamsäure mit alkoh. Kalilauge und Äthyljodid (WALDSTEIN, *A.* **181**, 385). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Äthoxylamin (Bd. I, S. 336) (GÜRKE, *A.* **205**, 278). Aus schwefelsaurem Benzamidoximäthyläther (S. 306) und $NaNO_2$ (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **18**, 736; vgl. T., *B.* **24**, 3456; LOSSEN, *B.* **18**, 1196). — *Darst.* Zu 1 Mol.-Gew. Benzhydroxamsäure gießt man eine möglichst konz. alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. KOH und dann 1 Mol.-Gew. Äthyljodid, läßt 24 Stdn. stehen, filtriert und dampft ein; den Rückstand löst man in Wasser, leitet CO_2 ein und schüttelt mit Äther aus (W.). — Tafeln (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (BERTRAM, *A.* **217**, 16 Anm.; *Z. Kr.* **9**, 303; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 537). F: 64—65° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in viel Wasser (W.). Verhält sich wie eine einbasische Säure; löst sich leicht in Alkalien und wird daraus wieder durch Säuren (selbst CO_2) gefällt (W.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 190° in Acetaldehyd, Benzamid, Phenylisocyanat und Äthylalkohol (GÜRKE, *A.* **205**, 291). Wird von konz. Salzsäure nur in der Hitze zerlegt in Benzoesäure und Äthoxylamin (W.). Bei 7-stdg. Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° entstehen Benzamid und Aldehydammoniak (LOSSEN, *A.* **252**, 216). Liefert mit PCl_5 den Äthyläther des Benzenylchloridoxims (S. 317) (L.). Liefert in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid Benzoylbenzhydroximsäure-äthyläther (PIEPER, *A.* **217**, 8). — $NaC_9H_{10}O_2N$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, NEUMANN, *A.* **281**, 184). — $KC_9H_{10}O_2N$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (L., N.). — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2$. Blaugrüner Niederschlag (L., N.). — $AgC_9H_{10}O_2N$. Weißer Niederschlag. Schwärzt sich erst beim Erhitzen (benzhydroxamsaures Silber ist äußerst unbeständig) (W., *A.* **181**, 388). — $Mg(C_9H_{10}O_2N)_2$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol (L., N.). — $Ba(C_9H_{10}O_2N)_2$. Krystalle. Löslich in Wasser und in Alkohol (L., N.).

N-Äthyl-benzhydroxamsäure-äthyläther, O.N-Diäthyl-N-benzoyl-hydroxylamin, N-Äthoxy-N-äthyl-benzamid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus O.N-Diäthyl-hydroxylamin (Bd. IV, S. 536), gelöst in Äther, mit Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* **252**, 239). — Öl. Kp: 267° (Zers.). D^0: 1,05408. Mischt sich mit Alkohol und Äther. — Wird von kalter konz. Salzsäure allmählich in Benzoesäure und salzsaures O.N-Diäthylhydroxylamin gespalten.

Benzhydroxamsäure-benzyläther, O-Benzyl-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH){:}N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. O-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440), gelöst in Äther, und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* **26**, 2633). Neben O-Benzyl-N-benzoyloxymethylen-hydroxylamin (S. 163) beim Schütteln einer Lösung von Formhydroxamsäurebenzyläther (Bd. VI, S. 441) in der berechneten Menge Natronlauge mit Benzoylchlorid (BIDDLE, *A.* **310**, 24). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 102—103° (BE.), 103—104° (BI.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther (BE.). Löst sich in Natronlauge (BE.).

Benzhydroxamsäure-[4-nitro-benzyl]-äther, O-[4-Nitro-benzyl]-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH){:}N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzhydroxamsäure, p-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) und KOH in verd. Alkohol auf 70—80° (WERNER, *B.* **25**, 44). — Gelbliche Blätter

(aus Alkohol). F: 161°. — PCl_5 erzeugt den [4-Nitro-benzyl]-äther des Benzenylchloridoxims (S. 317). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat.

N-Benzoyl-isoacetoxim $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!C(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N(:O)\cdot C(CH_3)_2$ s. Syst. No. 4190.

Gelber Benzoylisonitrosocampher $C_{17}H_{19}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N(:O):C \\ OC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$ s. Bd. VII, S. 588.

„γ-Benzoat“ aus Pulegonhydroxylamin $C_{17}H_{23}O_3N =$ $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3$ (?) s. bei Pulegonhydroxylamin, Syst. No. 1938.

Benzhydroxamsäure-acetat, O-Acetyl-N-benzoyl-hydroxylamin $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzhydroxamsäure und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (Werner, *B.* **25**, 43). Aus Benzhydroxamsäure und Acetylchlorid (Hantzsch, *B.* **27**, 1256). Aus benzhydroxamsaurem Barium und Acetylchlorid in Benzol (van Raalte, *R.* **18**, 393). Bei der Einw. von 3 g Acetylchlorid auf 6 g pulverisiertes Natriumsalz des Phenylisonitromethans (Bd. V, S. 326) in 50 ccm Benzol (v. R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (W.), 125—126° (v. R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser (W.). — Das Kaliumsalz gibt beim Kochen mit Wasser N.N'-Diphenyl-harnstoff, mit verd. Ammoniak Phenylharnstoff (Syst. No. 1626) (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 192). Kalilauge verseift Benzhydroxamsäure-acetat zu Benzhydroxamsäure (H.). Beim Erwärmen mit Pottasche entsteht N.N'-Diphenylharnstoff (Syst. No. 1627) (H.). — $KC_9H_8O_3N$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser; reagiert alkalisch; verpufft beim Erhitzen (Th., P.).

Benzhydroxamsäure-benzoat, O.N-Dibenzoyl-hydroxylamin, Dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Verbindungen durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit salzsaurem Hydroxylamin (Heintz, *Z.* **1869**, 733; *J.* **1869**, 609; Lossen, *A.* **161**, 347). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf freies Hydroxylamin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Soda neben Benzhydroxamsäure (L., *A.* **161**, 348). Trennung der Dibenzhydroxamsäure von Benzhydroxamsäure und Benzoesäure: L., *A.* **161**, 349; **175**, 316. Dibenzhydroxamsäure entsteht neben anderen Verbindungen aus Natriumisonitroäthan (Bd. I, S. 101), verteilt in Äther, und Benzoylchlorid bei 0° (Nef, *B.* **29**, 1220; Jones, *Am.* **20**, 8; vgl. Kissel, Ж **14**, 41; *B.* **15**, 727). Durch Versetzen einer Lösung von 1,4 g Phenylnitromethan in 10 ccm Methylalkohol mit den gleichmolekularen Mengen Natriummethylat (gelöst in Methylalkohol) und dann mit Benzoylchlorid (Holleman, *R.* **15**, 359). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Benzhydroxamsäure mit Benzoylchlorid (L., *A.* **161**, 358). Man löst 1 g Benzhydroxamsäure in 50 ccm heißem Wasser, läßt erkalten, setzt 2 g KCN und nach erfolgter Auflösung 0,5 ccm Essigsäure hinzu und säuert nach 12 Stdn. mit Essigsäure an (Marquis, *C. r.* **140**, 1399). Dibenzhydroxamsäure entsteht ferner in sehr geringer Menge durch Einw. von $NaNO_2$ auf eine kalte wäßr. Lösung von Benzhydroxamsäure, neben viel Benzoesäure (Ma.). In einer Ausbeute von 50 % durch mehrstündiges Kochen von äquimolekularen Mengen Benzhydroxamsäure und Acetessigester am Rückflußkühler (Ma.). Bei längerem Aufbewahren von Benzenylchloridoxim (S. 316) (Werner, Bloch, *B.* **32**, 1977; vgl. Wieland, *B.* **40**, 1673). Beim Zerlegen von Äthyl-anti- oder syn-benzhydroximsäure-benzoat (S. 313) oder von α-, β- oder γ-Tribenzhydroxylamin (S. 315) durch Chlorwasserstoff in Äther (L., Störmer, *A.* **281**, 221). — Nadeln oder Prismen. Rhombisch (Klein, *A.* **161**, 365; **166**, 281). F: 153° (Steiner, *A.* **178**, 226), 156—158° (Hei.), 158—159° (J.), 159° (L., Stö.), 161° (Werner, *B.* **25**, 43; Ho.), 165° (Ma.). Unlöslich in Benzol, kaum löslich in Wasser und in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in heißem (L., *A.* **161**, 357). — Eisenchlorid färbt die freie Säure nicht; in der Lösung des Kaliumsalzes bewirkt es einen rötlichgelben Niederschlag (L., *A.* **161**, 358). — Dibenzhydroxamsäure zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2, Benzoesäure, Phenylisocyanat und Benzanilid (Pieschel, *A.* **175**, 305; vgl. L., *A.* **175**, 313, 320). Löst sich sehr leicht in Natriumcarbonatlösung und kann durch baldigen Zusatz von Mineralsäuren unverändert ausgefällt werden (L., *A.* **161**, 360; Rotermund, *A.* **175**, 269). Bei längerer Einw. oder beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Dibenzhydroxamsäure und Alkali in verd. wäßr. Lösung entstehen N.N'-Diphenyl-harnstoff [bezw. Phenylisocyanat (Mohr, *J. pr.* [2] **72**, 306)], Kohlendioxyd und Benzoesäure (Ro., *A.* **175**, 257, 267), sowie etwas Anilin (Mo., *J. pr.* [2] **71**, 133). Versetzt man 1 Mol.-Gew. Dibenzhydroxamsäure mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. NaOH, so entstehen Benzoesäure und Benzhydroxamsäure (Ro., *A.* **175**, 268). Nach Mohr (*J. pr.* [2] **71**, 134) ist auch die

Konzentration der Alkalilauge von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Zersetzung; erwärmt man Dibenzhydroxamsäure mit 2—3 Mol.-Gew. Alkali in 3—6-fach normaler Lösung, so entstehen fast ausschließlich Benzoesäure und Benzhydroxamsäure; wird dieselbe Menge Alkali in nur 0,1-normaler Lösung angewandt, so entstehen auch Diphenylharnstoff, Kohlendioxyd und Anilin, und zwar um so weniger Diphenylharnstoff und um so mehr Anilin, je größer die Menge des Alkalis ist. Auch Barytwasser bewirkt Spaltung in Benzoesäure und Benzhydroxamsäure (s. Darst. der Benzhydroxamsäure) (L., *A.* **161**, 358). Dibenzhydroxamsäure zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure leicht in Benzoesäure und Hydroxylamin (L., *A.* **161**, 358). Beim Erhitzen von Dibenzhydroxamsäure mit PCl_5 unter 60 mm Druck auf 110° entstehen Benzoylchlorid und Phenylisocyanat (L., *A.* **252**, 228). Beim Kochen des dibenzhydroxamsauren Kaliums mit Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht N-Phenyl-carbamidsäure-hydrazid (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 193). Bei längerem Kochen des dibenzhydroxamsauren Kaliums mit Alkohol entsteht N-Phenyl-carbamidsäure-äthylester (TH., P.). Beim Erhitzen von Dibenzhydroxamsäure mit Anilin auf dem Wasserbade entsteht Benzanilid (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* **23** II, 242). Kocht man dibenzhydroxamsaures Kalium mit absol. Alkohol und etwas mehr als 1 Mol-Gew. Anilin, so entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff; analog entsteht mit N-Äthyl-anilin N-Äthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1639) (TH., P.). Phenylhydrazin erzeugt symm. Benzoylphenylhydrazin (MI., O.). — $NaC_{14}H_{10}O_3N$. Krystalle (L., *A.* **161**, 359). — $KC_{14}H_{10}O_3N$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich rasch (s. o. Einw. von Alkalien auf Dibenzhydroxamsäure) (L., *A.* **161**, 359). — $AgC_{14}H_{10}O_3N$. Niederschlag (L., *A.* **161**, 360). — $Pb(C_{14}H_{10}O_3N)_2$. Niederschlag (L., *A.* **161**, 359).

N-Methyl-benzhydroxamsäure-benzoat, N-Methyl-O.N-dibenzoyl-hydroxylamin $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-hydroxylamin durch Benzoylchlorid in Kalilauge (BECKMANN, *A.* **365**, 212). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 56°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

N-Acetyl-benzhydroxamsäure-benzoat, N-Acetyl-O.N-dibenzoyl-hydroxylamin $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Natriumisonitroäthan (Bd. I, S. 101) (JONES, *Am.* **20**, 9). Aus Benzoylchlorid und dem Natriumsalz des Acethydroxamsäure-benzoats (S. 298) (J.). Aus Acetylchlorid und dibenzhydroxamsaurem Kalium, neben der doppelten Menge Acetylbenzhydroximsäure-benzoat (S. 315) (J.). — Krystalle. Monoklin prismatisch (ZIRNGIEBL, *Am.* **20**, 19; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 238). F: 68—69°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalien. — Gibt mit alkoh. Kali die Dibenzhydroxamsäure.

Dibenzoylderivat des Carbhydroxamsäureäthylesters, O.N-Dibenzoyl-O-carbäthoxy-hydroxylamin $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$ s. S. 299.

Benzhydroxamsäureimid bezw. **Benzhydroximsäureamid, Benzoesäureamid-oxim, Benzamidoxim, Benzenylamidoxim, Benzoxyamidin** $C_7H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2){:}N \cdot OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer mit Hydroxylamin versetzten wäßr. Lösung von salzsaurem Benzamidin (S. 282) (PINNER, *B.* **17**, 185). Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Benziminoäthyläther (S. 271) (LOSSEN, *B.* **17**, 1588; PINNER, nach TIEMANN, KRÜGER, *B.* **17**, 1693). Beim Erwärmen der alkoh. Lösungen von Benzonitril und Hydroxylamin auf 60—80° (TIE., *B.* **17**, 128; TIE., KRÜG.). Bei 15—18-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von Thiobenzamid (S. 424) und Hydroxylamin (TIE., *B.* **19**, 1668). Beim Erhitzen von α- oder β-Äthylbenzhydroximsäure (S. 311, 312) mit alkoh. Ammoniak auf 175° (L., *A.* **252**, 214). Durch Sättigen der Lösung des Ammoniumsalzes der Benznitrosolsäure (S. 318) mit H_2S (WIELAND, BAUER, *B.* **39**, 1485). Entsteht neben Benznitrosolsäure durch Zersetzung von Benzoxyamidoxim (S. 318) mit NH_3 oder Alkalien (WIE., BAU.). — *Darst.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge einer wäßr. Sodalösung, fügt 1 Mol.-Gew. Benzonitril und soviel Alkohol hinzu, daß eine klare Lösung entsteht und erhitzt 18 Stdn. lang auf 80°; die auskrystallisierte Verbindung krystallisiert man aus Wasser um und reinigt durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin TIE., KRÜG., *B.* **17**, 128, 1685; KRÜG., *B.* **18**, 1053).

Flache Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **19**, 1479; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 541). F: 77—78° (L., *A.* **252**, 215), 79—80° (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 1685; KRÜG., *B.* **18**, 1053), 80° (PINNER, *B.* **17**, 185). Verflüchtigt sich unzersetzt im Vakuum (KRÜG., *B.* **18**, 1054). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; wird aus Benzol durch Ligroin gefällt (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 128; KRÜG., *B.* **18**, 1053).

Die wäßr. Lösung reagiert neutral (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 128; KRÜG., *B.* **18**, 1053). Leicht löslich in Säuren und Alkalien; fällt bei genauem Neutralisieren wieder aus (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 128; KRÜG., *B.* **18**, 1053). Sehr beständig gegen Mineralsäuren und Alkalien (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 1686; KRÜG., *B.* **18**, 1053). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 128; KRÜG., *B.* **18**, 1054). Färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an, z. B. Kupferbeize braungrün (WERNER, *B.* **41**, 1069). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen auf 170° unter Bildung von NH_3 und Benzonitril (KRÜG., *B.* **18**, 1054). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung; reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 128). — Natriumamalgam bewirkt teilweise Spaltung in NH_3, $NH_2\cdot OH$ und Benzaldehyd (TIE., NÄGELI, *B.* **18**, 1086). Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 200° entstehen Benzamid und Ammoniumbenzoat (L., *A.* **252**, 214). Zerfällt bei längerem Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 200° in NH_4Cl und Benzoesäure (KRÜG., *B.* **18**, 1054). Gibt mit Chlor in alkoh. Lösung 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (Dibenzenylazoxim) $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C:N\cdot O\\ \quad\;\, |\qquad\;\; |\\ \quad\;\, N{=\!=}C\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 4496) (KRÜMMEL, *B.* **28**, 2231), mit Chlor in Eisessig salzsaures 5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid (Syst. No. 4607) (KRÜM.). Analog entsteht mit Brom in Eisessig bromwasserstoffsaures 5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazoldihydrid (KRÜM.). 1 Mol.-Gew. salzsaures Benzamidoxim setzt sich mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in der Kälte um in Benzamid und N_2O; bei Überschuß an Natriumnitrit in der Wärme und in schwach angesäuerter Lösung entstehen daneben Stickstoff und 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 1687, 1688, 1696). Nimmt man aber 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit auf 2 Mol.-Gew. Benzamidoxim und fügt zu deren wäßr. Lösung sehr allmählich Salzsäure zu, so erhält man neben Benzamid und N_2O deutlich nachweisbare Mengen 5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid (STIEGLITZ, *B.* **22**, 3151). Durch Erhitzen von Benzamidoxim mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung erhält man O-Methyl-benzamidoxim (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **17**, 1689). Benzotrichlorid gibt beim Erhitzen mit Benzamidin 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 1696). Mit Acetaldehyd entsteht 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid $C_6H_5\cdot C\!\!<\!\!{N\cdot O \atop NH}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 4491) (TIE., *B.* **22**, 2412). Benzamidoxim vereinigt sich mit der äquimolekularen Menge Chloral zu einem Additionsprodukt (FALCK, *B.* **19**, 1485; vgl. PINNER, *B.* **22**, 1610 Anm.). Benzamidoxim zersetzt sich beim Kochen mit der äquimolekularen Menge Eisessig in 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol, Benzamid und Ammoniak (O. SCHULZ, *B.* **18**, 1081). Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4492) (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 1696). Acetylchlorid liefert mit Benzamidoxim in Äther O-Acetyl-benzamidoxim (O. SCH., *B.* **18**, 1082). Beim Erhitzen von Benzamidoxim mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester und alkoh. Kalilauge entstehen das Kaliumsalz und der Äthylester der Benzamidoxim-O-α-isobuttersäure (S. 309), 5-Oxo-6.6-dimethyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid $C_6H_5\cdot C\!\!<\!\!{N{-\!-}O \atop NH\cdot CO}\!\!>\!\!C(CH_3)_2$ (Syst. No. 4548) und wenig 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (WERNER, BIAL, *B.* **28**, 1375). Mit Benzoesäure reagiert Benzamidoxim in der Hitze unter Bildung von 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 1696). Benzamidoxim gibt mit der gleichmolekularen Menge Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur O-Benzoyl-benzamidoxim (S. 307) (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 1694); bei direktem Erhitzen von Benzamidoxim mit Benzoylchlorid erhält man 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (TIE., KRÜG., *B.* **17**, 1696). Läßt man 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-äthylester-chlorid auf 2 Mol.-Gew. Benzamidoxim in Chloroformlösung einwirken, so erhält man neben salzsaurem Benzamidoxim O-Äthoxalyl-benzamidoxim und 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5)-äthylester (WURM, *B.* **22**, 3130, 3132). Beim Einleiten von Cyan in eine Lösung von Benzamidoxim in Alkohol + Benzol erhält man Benzamidoximdicyanid $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CN$ (NORDENSKJÖLD, *B.* **23**, 1462). Beim Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid liefert Benzamidoxim 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-[β-propionsäure]-(5) $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C:N\cdot O\\ \quad\;\, |\qquad\;\; |\\ \quad\;\, N{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{array}$ (Syst. No. 4589) (O. SCH., *B.* **18**, 2459). Bei der Einw. von Chlorfumarsäurediäthylester und Natriumäthylat entsteht neben etwas 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol das Natriumsalz der Verbindung $C_6H_5\cdot C\!\!<\!\!{N{-\!-}O \atop NH\cdot CO}\!\!>\!\!C:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4602) (WOLF, *B.* **31**, 2110). Aus Benzamidoxim und Chlorameisensäureäthylester entsteht in Chloroform Benzamidoxim-O-carbonsäure-äthylester $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 308) (FALCK, *B.* **18**, 2467). Mit Phosgen in Benzol erhält man das Carbonat des Benzamidoxims (S. 308) (FALCK, *B.* **18**, 2471). Mit Kaliumcyanat setzt sich salzsaures Benzamidoxim unter Bildung von Benzureidoxim um (FALCK, *B.* **19**, 1486). Mit Thiophosgen in Benzol entsteht das Thiocarbonat des Benzamidoxims (S. 308) (KRÜM., *B.* **28**, 2231). Benzamidoxim liefert mit überschüssigem CS_2 und verd. Alkohol Benzamidsulfim-N-dithiocarbamidsaures Benzamidsulfim (S. 309) (CRAYEN, *B.* **24**, 385; vgl. TIE.,

B. **24**, 371). CS_2 in Gegenwart von alkoh. Kali erzeugt 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5) $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N\cdot S \\ HN\text{——}CS \end{matrix}$ (Syst. No. 4548) (SCHUBART, *B.* **22**, 2442; CRAYEN, *B.* **24**, 388). Acetessigester liefert 3-Phenyl-5-acetonyl-1.2.4-oxdiazol $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N\cdot O \\ N\text{==}C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 4549) (TIE., *B.* **22**, 2414). Benzamidoxim verbindet sich mit Phenylisocyanat zu Benzphenylureidoxim $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5):N\cdot OH$ (Syst. No. 1628), mit Phenylsenföl zu Benzphenylthioureidoxim (Syst. No. 1637) (KRÜG., *B.* **18**, 1059, 1060). Behandelt man Benzamidoxim mit Benzolsulfonsäurechlorid und wasserfreier Soda in Chloroform und kocht das Reaktionsgemisch mit Wasser aus, so erhält man Phenylharnstoff (TIE., *B.* **24**, 4164; PINNOW, *B.* **24**, 4171). Beim Erhitzen von Benzamidoxim mit Phenylhydrazin und 10%iger Essigsäure entsteht Formazylbenzol $C_6H_5\cdot C(N:N\cdot C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2092), neben symm. Benzoylphenylhydrazin (BAMBERGER, *B.* **27**, 162). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Benzamidoxim bildet sich 5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid (Syst. No. 4607) (STIEGLITZ, *B.* **22**, 3148). — Benzamidoxim ist giftig (MERING, nach KRÜG., *B.* **18**, 1054).

$NaC_7H_7ON_2$. *B.* Beim Versetzen von alkoh. Natriumäthylatlösung mit Benzamidoxim und dann mit Äther (KRÜG., *B.* **18**, 1055). Krystallinisch. Sehr hygroskopisch; zerfällt an feuchter Luft in NaOH und Benzamidoxim. — $KC_7H_7ON_2 + C_7H_8ON_2$. Krystalle (KRÜG., *B.* **18**, 1055). — $KC_7H_7ON_2$. Krystalle (KRÜG., *B.* **18**, 1055). — $HO\cdot Cu\cdot C_7H_7ON_2$. Dunkelgrüner amorpher Niederschlag (KRÜG., *B.* **18**, 1055; LEY, KRAFFT, *B.* **40**, 704).

$C_7H_8ON_2 + HCl$. Flache Prismen (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **17**, 1686; KRÜG., *B.* **18**, 1054). F: 168° (WOLF, *B.* **31**, 2111). — $2C_7H_8ON_2 + H_2SO_4$. Amorph (KRÜG., *B.* **18**, 1054). — $C_7H_8ON_2 + H_2SO_4$. Große Prismen (KRÜG., *B.* **18**, 1054). — Saures Oxalat $C_7H_8ON_2 + C_2H_2O_4$. Blättchen. F: 159° (WURM, *B.* **22**, 3131; TIE., *B.* **24**, 436).

Verbindung von Benzamidoxim mit Chloral $C_7H_8ON_2 + C_2HOCl_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von Benzamidoxim in möglichst wenig Chloral mit Wasser (FALCK, *B.* **19**, 1485; vgl. PINNER, *B.* **22**, 1610 Anm.). — Prismen. F: 135° (F.), 132—133° (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (F.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen mit Wasser in seine Komponenten (F.).

Benzamidoximdicyanid $C_9H_8ON_4 = C_6H_5\cdot C(NH\cdot OH):N\cdot C(:NH)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine Lösung von Benzamidoxim in Alkohol und Benzol (NORDENSKJÖLD, *B.* **23**, 1462). — Nadeln. F: 116° (Zers.). Schwer löslich in Benzol. — Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol erfolgt Abspaltung von Cyan. Beim Lösen in verd. Salzsäure wird Benzamidoxim zurückgebildet.

Benzoesäureureidoxim, Benzureidoxim $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot C(NH\cdot OH):N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Benzamidoxim und Kaliumcyanat (FALCK, *B.* **19**, 1486). — Dünne Nadeln (aus Wasser). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Benzallylthioureidoxim $C_{11}H_{13}ON_3S = C_6H_5\cdot C(NH\cdot OH):N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Benzamidoxim mit Allylsenföl (KOCH, *B.* **24**, 399). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

O-Methyl-benzamidoxim, Benzamidoximmethyläther $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzamidoxim, Natriummethylat, CH_3I und Methylalkohol (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **17**, 1689; K., *B.* **18**, 1056). Aus Äthylbenzhydroximsäure-methyläther (S. 312) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200—220° (LOSSEN, JACOBSON, *A.* **281**, 280). — Flache Prismen. Monoklin prismatisch (HECHT, *A.* **281**, 280; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 541). F: 57° (T., K., *B.* **17**, 1689; K.). Kp: 230° (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (K.). Löst sich unter Salzbildung in Säuren, wird durch Zusatz von Alkalien wieder gefällt (T., K., *B.* **17**, 1689; K.). — Behandlung mit $NaNO_2$ in überschüssiger Salzsäure führt zur Bildung des Benzenylchloridoximmethyläthers (S. 316) (T., K., *B.* **17**, 1689; **18**, 735; K., *B.* **18**, 1057).

O-Äthyl-benzamidoxim, Benzamidoximäthyläther $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen der alkoh. Lösung eines äquivalenten Gemisches von Benzamidoxim, Natriumäthylat und C_2H_5I; man verdampft den Alkohol, versetzt den Rückstand mit stark verd. Natronlauge und schüttelt mit Äther aus (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **18**, 732). Beim Erhitzen von Äthylbenzhydroximsäure-äthyläther (S. 312) im geschlossenen Rohr mit alkoh. Ammoniak auf ca. 160° oder mit wäßr. Ammoniak auf 200° (T., K., *B.* **18**, 743; LOSSEN, *A.* **252**, 221, 222). Aus Benzenylchloridoximäthyläther (S. 317) und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 160—180° (T., K.,

B. **18**, 736). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). Rhombisch bipyramidal (HECHT, *A.* **252**, 221; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 542). F: 67° (T., K.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (T., K.). Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren (T., K.). — Bei Behandlung mit $NaNO_2$ in salzsaurer Lösung entsteht Benzenylchloridoximäthyläther (S. 317) (T., K.), in bromwasserstoffsaurer Lösung Benzenylbromidoximäthyläther (S. 317) (T., *B.* **24**, 3454). Behandelt man Benzamidoximäthyläther in verd. Schwefelsäure unter sorgfältiger Kühlung mit Natriumnitrit, so erhält man ein gelbes, sehr explosives Öl [$C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot NO$?], das durch Salzsäure in Benzoesäure und Äthoxylamin, durch Kalilauge unter Abspaltung von salpetriger Säure und Bildung von Benzhydroxamsäureäthyläther zerlegt wird (T., *B.* **24**, 3455; vgl. T., K., LOSSEN, *B.* **18**, 1196).

O-Propyl-benzamidoxim, Benzamidoximpropyläther $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzamidoxim, Natriumpropylat und Propyljodid, analog dem Methyläther und Äthyläther (S. 306) (LOSSEN, WISKIRCHEN, *A.* **281**, 280). — Tafeln (aus Äther durch Petroläther). Monoklin (HECHT, *A.* **281**, 281). F: 27°.

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-benzamidoxim, Benzamidoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{13}H_{10}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Benzamidoxim, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumäthylat in Alkohol (WERNER, *B.* **27**, 1656). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (W.). Unlöslich in Ligroin, kaum löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kaltem Benzol (W.). — Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Abspaltung von salpetriger Säure in das Nitrophenylbenzoxdiazin nebenstehender Formel über (Syst. No. 4495) (W., HERBERGER, *B.* **32**, 2687, 2689).

O
N
$O_2N \cdot$ NH $C \cdot C_6H_5$

O-Benzyl-benzamidoxim, Benzamidoximbenzyläther $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf eine alkoh. Lösung des Natriumsalzes des Benzamidoxims (KRÜGER, *B.* **18**, 1056). — Schuppen (aus Alkohol durch Wasser). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **19**, 1480; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 230). F: 90,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

O-[4-Nitro-benzyl]-benzamidoxim, Benzamidoxim-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Benzamidoxim, p-Nitro-benzylchlorid und wäßr.-alkoh. Kalilauge (WERNER, *B.* **25**, 46). — Schwefelgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 105—106°. — Wird in stark salzsaurer Lösung durch $NaNO_2$ in den Benzenylchlorid-oxim-[4-nitro-benzyl]-äther umgewandelt.

Äthylenäther des Benzamidoxims, O.O'-Äthylen-bis-benzamidoxim $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_2-]_2$ bezw. $[C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erwärmen von 100 g Benzamidoxim mit 16 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol, und 69 g Äthylenbromid auf dem Wasserbade (FALCK, *B.* **19**, 1485; WERNER, GEMESEUS, *B.* **29**, 1162). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 161° (W., G.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin (F.). Leicht löslich in Salzsäure; wird durch Alkali wieder gefällt (F.). Das salzsaure Salz bildet mit $PtCl_4$ ein schwer lösliches Doppelsalz (mikroskopische Nadeln) (F.). — Gibt mit $NaNO_2$ und Salzsäure den Äthylenäther des Benzenylchloridoxims (W., G.).

O-Acetyl-benzamidoxim, Benzamidoximacetat $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln der Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid in der 4-fachen Menge absol. Äther in die äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzamidoxim; man läßt einige Stunden stehen, filtriert dann, wäscht den Niederschlag wiederholt mit absol. Äther, hierauf mit kaltem Wasser und krystallisiert ihn aus Alkohol um (O. SCHULZ, *B.* **18**, 1082). — Blättchen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 96°. Zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol. — Geht beim Kochen mit Wasser in 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol $C_6H_5 \cdot C \lessgtr^{C \cdot O}_{N} \gtrless C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4492) über.

O-Butyryl-benzamidoxim, Benzamidoximbutyrat $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzamidoxim und Butyrylchlorid in absol. Äther (O. SCHULZ, *B.* **18**, 1084). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°. — Geht beim Kochen mit Wasser in 5-Propyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4492) über.

O-Benzoyl-benzamidoxim, Benzamidoximbenzoat $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzamidoxim und Benzoylchlorid (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **17**, 1694). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Unlöslich in

Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Salzsäure. — Zerfällt in der Hitze in 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) und Wasser.

O-Äthoxalyl-benzamidoxim $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-äthylester-chlorid in eine gut gekühlte konz. Chloroformlösung von 2 Mol.-Gew. Benzamidoxim, neben 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 4589) (WURM, *B.* **22**, 3130). — Nadeln (aus absol. Alkohol beim Verdünnen mit Wasser). Zersetzt sich bei 118°; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroin, Benzol und Wasser (W.). — Beim Erhitzen auf 118° entsteht 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazol-carbonsäure-(5)-äthylester (W.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° das saure Oxalat des Benzamidoxims (T., *B.* **24**, 436; vgl. W.).

O-Carbäthoxy-benzamidoxim, Benzamidoxim-O-carbonsäure-äthylester, Benzamidoximkohlensäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäure-äthylester, gelöst in $CHCl_3$, in eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzamidoxim in $CHCl_3$; man verdunstet die filtrierte Lösung, löst den Rückstand in wenig kaltem Alkohol und fällt mit Wasser (FALCK, *B.* **18**, 2467). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, weniger leicht in Ligroin. — Sehr unbeständig; zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Alkohol und 5-Oxo-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid (Syst. No. 4548).

O.O'-Carbonyl-bis-benzamidoxim, Carbonat des Benzamidoxims $C_{15}H_{14}O_3N_4 = [C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O]_2CO$ bezw. $[C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O]_2CO$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Phosgen in Benzol in eine Benzollösung von Benzamidoxim; man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser, löst ihn dann in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser (FALCK, *B.* **18**, 2471). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 128—129°; unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol (F., *B.* **18**, 2471). — Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in 5-Oxo-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid (Syst. No. 4548) und Benzamidoxim (F., *B.* **19**, 1481).

O.O'-Thiocarbonyl-bis-benzamidoxim, Monothiocarbonat des Benzamidoxims $C_{15}H_{14}O_2N_4S = [C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O]_2CS$ bezw. $[C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O]_2CS$. *B.* Beim Eintröpfeln von Thiophosgen in Benzamidoxim, welches in Benzol suspendiert ist (KRÜMMEL, *B.* **28**, 2232). — F: 96°. Unlöslich in Wasser, Benzol und CS_2, löslich in Alkohol und Äther. — Die Lösungen zersetzen sich schnell. Durch Erwärmen mit Kalilauge erhält man 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolthion-(5) (Syst. No. 4548).

Benzamidoxim-O-essigsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben 5-Oxo-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid $C_6H_5\cdot C{<}{N\text{——}O \atop NH\cdot CO}{>}CH_2$ (Syst. No. 4548) (WERNER, SONNENFELD, *B.* **27**, 3351) bei 4-stdg. Kochen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzamidoxim, 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester und 2 Mol.-Gew. Kali in Alkohol (W., *B.* **26**, 1569; vgl. KOCH, *B.* **22**, 3161). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124° (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (K.). Leicht löslich in Säuren und Alkalien; reagiert in wäßr. Lösung stark sauer (K.). — Geht beim Kochen mit Salzsäure oder beim Erhitzen auf 130° bis 140° in 5-Oxo-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid über (K.). Liefert mit Salzsäure und $NaNO_2$ Benzenylchloridoxim-O-essigsäure (S. 317) (W., *B.* **25**, 47). — $NaC_9H_9O_3N_2$. Krystalle (aus Alkohol durch Äther). Äußerst leicht löslich in Wasser (K.).

Benzamidoxim-O-α-propionsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Oxo-6-methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid (F: 129°) (Syst. No. 4548) bei der Einw. von α-Chlor- oder Brom-propionsäure-äthylester auf Benzamidoxim in alkoh. Kalilauge (WERNER, SONNENFELD, *B.* **27**, 3350). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 129°, wahrscheinlich infolge Übergangs in 5-Oxo-6-methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{10}H_{12}O_3N_2 + HCl + H_2O$. Verändert sich bei 125° und schmilzt bei 168°. Leicht löslich in Wasser.

Benzamidoxim-O-α-buttersäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz und der Äthylester (S. 309) entstehen neben 5-Oxo-6-äthyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid (Syst. No. 4548) und wenig 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzamidoxim mit 1 Mol.-Gew. α-Brom-buttersäure-äthylester und 2 Mol.-Gew. Kali in Alkohol; man versetzt das vom Alkohol befreite Produkt mit Alkali, wobei nur der Ester ungelöst bleibt; aus der alkal. Lösung fällt Salzsäure nur 5-Oxo-6-äthyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid aus (WERNER, FALCK, *B.* **29**, 2654). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81—82°. Äußerst schwer löslich in Wasser, schwer in Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol und Äther. — Mit $NaNO_2$ und Salz-

säure entsteht Benzenylchloridoxim-O-α-buttersäure (S. 317). — $C_{11}H_{14}O_3N_2$ + HCl. Durch Erhitzen von 3—4 g 5-Oxo-6-äthyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid mit 10 ccm konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100—120° (W., F.). Prismen (aus Wasser). F: 148°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 57°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin (WERNER, FALCK, *B.* **29**, 2654).

Benzamidoxim-O-α-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz und der Äthylester entstehen neben 5-Oxo-6.6-dimethyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid (F: 112°) (Syst. No. 4548) und wenig 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol bei 4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzamidoxim mit 1 Mol.-Gew. α-Brom-isobuttersäureester und 2 Mol.-Gew. KOH in Alkohol; man verjagt den Alkohol, behandelt mit verd. Natronlauge, löst das ungelöste Öl in verd. Salzsäure und versetzt die filtrierte ausgeätherte Lösung mit Sodalösung; zur Reinigung wird nochmals das Hydrochlorid dargestellt (WERNER, BIAL, *B.* **28**, 1374). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 111—112°, wahrscheinlich infolge Übergangs in 5-Oxo-6.6-dimethyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — $C_{11}H_{14}O_3N_2$ + HCl. *B.* Durch Erhitzen von 5-Oxo-6.6-dimethyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazin-dihydrid mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° (W., B.). Prismen (aus kaltem Wasser). F: 182—185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{11}H_{14}O_3N_2$ + HBr. *B.* Analog der des salzsauren Salzes (W., B.). Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 37—38°; leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol (WERNER, BIAL, *B.* **28**, 1375). — $C_{13}H_{18}O_3N_2$ + HCl. Krystalle. F: 154—155°; löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin (W., B.).

Benzamidsulfim-N-dithiocarbonsaures Benzamidsulfim $C_{15}H_{16}N_4S_4$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot CS\cdot SH)\cdot NH\cdot SH + C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot SH$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CS\cdot SH):N\cdot SH + C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot SH$. *B.* Man übergießt Benzamidoxim mit einem großen Überschuß von CS_2, fügt darauf soviel verd. Alkohol hinzu, daß fast alles Benzamidoxim gelöst wird, erhitzt 3—4 Stdn. lang am Kühler und läßt das Ganze 2—5 Tage stehen (CRAYEN, *B.* **24**, 385; vgl. TIEMANN, *B.* **24**, 371). — Schuppen. F: 134—136° (Zers.) (C.). Schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (C.). — Beim Erhitzen auf 100° an der Luft entstehen 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolthion-(5) (Syst. No. 4548) und thioschwefelsaures Benzamidin (S. 282) (C.; T.). Salzsäure spaltet in salzsaures Benzamidin, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Schwefel (C.; T.).

Methyl-antibenzhydroximsäure, von WERNER, *B.* **29**, 1154, als **β-Methylbenzhydroximsäure** bezeichnet, **anti-Benzoximinomethyläther** $C_8H_9O_2N$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot O\cdot CH_3$.

B. Entsteht neben Methyl-synbenzhydroximsäure (S. 310) beim Eintragen von Benziminomethyläther (S. 270) in eine verd. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin unter Vermeidung von Erwärmung; man schüttelt das Produkt sofort mit Äther aus, verdunstet den äther. Auszug und versetzt den in verd. Natronlauge gelösten Rückstand unter Umschütteln allmählich mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid, wodurch sowohl die anti-Säure wie die syn-Säure in dasselbe Derivat der anti-Säure (Methyl-antibenzhydroximsäure-benzoat, S. 311) übergeführt werden; man spaltet 2—3 g dieser Verbindung durch siedende Kalilauge (1 Tl. KOH, 1 Tl. Wasser) und fällt Methyl-antibenzhydroximsäure durch CO_2 aus der filtrierten wäßr. Lösung (WERNER, *B.* **29**, 1149; W., SUBAK, *B.* **29**, 1154). Man verseift Methylbenzhydroximsäurebenzoat, erhalten durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure; das erhaltene Gemisch von Methyl-antibenzhydroximsäure und Methyl-synbenzhydroximsäure löst man in Kalilauge und fraktioniert durch Ausschütteln mit Äther; die ersten Extrakte enthalten reine anti-Säure, die folgenden enthalten Gemische, die letzten reine syn-Säure (W., S.; vgl. EISELER, *A.* **175**, 342; LOSSEN, ZANNI, *A.* **182**, 226; L., *A.* **281**, 199). — Existiert in zwei Formen: die eine schmilzt bei 64—65° (L., Z.), 64° (W.; W., S.) und krystallisiert in rhombischen (?) (L.) Tafeln, die andere schmilzt bei 101° (L.; W.; W., S.) und bildet dyakisdodekaedrische (SÖFFING, HECHT, *A.* **281**, 201; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 538) Krystalle. Die Verschiedenheit der beiden Formen beruht vielleicht auf einer nur im festen Zustande vorhandenen Polymerie; die Form vom Schmelzpunkt 64° kann man nur in Räumen erhalten, in welchen längere Zeit nicht mit der Form vom Schmelzpunkt 101°

gearbeitet wurde[1]) (W.). Methyl-antibenzhydroximsäure ist sehr leicht löslich in Äther und Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser (W., S.). — Sie zerfällt mit Salzsäure in Benzoesäuremethylester und Hydroxylamin (El.; L., Z.). Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome entsteht Dibenzhydroxamsäure (S. 303) (L.). Beide Formen geben identische Derivate (W.). Sie liefern mit Benzoylchlorid und Kalilauge denselben Benzoesäureester (W.). Durch Einw. von PCl_5 liefern sie denselben Phosphorsäureester $[C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot O]_3PO$ (S. 311) (Unterschied von der Methyl-synbenzhydroximsäure, s. u.) (W.; W., S.). Bei der Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid in alkal. Lösung erhält man die Verbindung $C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1520) (W.; W., S.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Krystallinisches Pulver (L., *A.* **281**, 202).

Methyl-synbenzhydroximsäure, von WERNER, *B.* **29**, 1158, 1160 als **α-Methylbenzhydroximsäure** bezeichnet, **syn-Benzoximinomethyläther** $C_8H_9O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Methyl-antibenzhydroximsäure (s. o.) sowohl aus Benziminomethyläther und salzsaurem Hydroxylamin als auch beim Verseifen von Methylbenzhydroximsäurebenzoat, erhalten durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure (WERNER, *B.* **29**, 1149; W., SUBAK, *B.* **29**, 1154, 1157). Trennung der beiden Stereoisomeren: W., S., *B.* **29**, 1157. — Nadeln. F: 44° (W., S.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Ligroin, kaum in Wasser (W., S.). — Geht bei längerem Stehen teilweise in die anti-Säure über (W., S.). Durch Einw. von PCl_5 und Nachbehandlung mit Soda entsteht ein Öl, das mit konz. Schwefelsäure Chlorwasserstoff, CO_2, Anilin, Benzoesäuremethylester und Carbanilsäuremethylester liefert (W., S.). Bei der Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid findet teilweise BECKMANNsche Umlagerung statt (im Reaktionsgemisch wurde Anilin nachgewiesen) (W.).

Methyl-antibenzhydroximsäure-methyläther, anti-Benzmethoximinomethyläther $C_9H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \\ N\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Methyl-antibenzhydroximsäure mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (LOSSEN, JACOBSON, *A.* **281**, 217). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp: 216—217°. — Mit Salzsäure entsteht O-Methyl-hydroxylamin (Bd. I, S. 288).

Methyl-benzhydroximsäure-äthyläther, Benzäthoximinomethyläther $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers (S. 302) und CH_3I in Äther (WALDSTEIN, *A.* **181**, 393). — Öl. Unlöslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol und Äther. — Spaltung durch konz. Salzsäure: W.

Methyl-antibenzhydroximsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, anti-Benz-[2.4-dinitro-phenoximino]-methyläther $C_{14}H_{11}O_6N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \\ N\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, gelöst in absol. Alkohol, in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Methyl-antibenzhydroximsäure in absol. Alkohol (WERNER, *B.* **29**, 1151; W., SUBAK, *B.* **29**, 1156). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (W., S.; vgl. auch WERNER, Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 257). Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin (W., S.).

Methyl-synbenzhydroximsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, syn-Benz-[2.4-dinitro-phenoximino]-methyläther $C_{14}H_{11}O_6N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \\ (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Methylsynbenzhydroximsäure und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol analog der anti-Verbindung (s. o.) (WERNER, SUBAK, *B.* **29**, 1159). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (W., S.; vgl.

[1]) LOSSEN erhielt die Methylantibenzhydroximsäure zuerst immer nur in der bei 64—65° schmelzenden Form. Später (vgl. *A.* **281**, 199) erhielt er bei dem gleichen Darstellungsverfahren aus nicht ermitteltem Grunde die bei 101° schmelzende Form und seitdem konnte er der früher erhaltenen Form nie wieder habhaft werden. Wie LOSSEN hatte auch WERNER (vgl. *B.* **29**, 1150) die Methylantibenzhydroximsäure zuerst nur in der bei 64° schmelzenden Form erhalten. Als ihm jedoch von LOSSEN eine Probe der bei 101° schmelzenden Form zugesandt worden war, nahmen alle im Versuchsraum befindlichen Präparate der bis dahin bei 64° schmelzenden Form sogleich den Schmelzpunkt 101° an, und die bei 64° schmelzende Form konnte nur noch in entfernt gelegenen, nicht „infizierten" Räumen erhalten werden. Bei dieser Sachlage ist man also für die Herstellung der bei 101° schmelzenden Form der Methylantibenzhydroximsäure auf den Besitz von etwas Impfmaterial bezw. auf das Vorhandensein von Impfkeimen im Versuchsraum angewiesen. Die erneute Herstellung ohne Impfmaterial wäre nur durch zufälliges Treffen der nicht näher bekannten Reaktionsbedingungen möglich. Redaktion dieses Handbuches.

Werner, Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 257). Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol; bedeutend löslicher in Ligroin als die entsprechende anti-Verbindung (W., S.).

Methyl-antibenzhydroximsäure-benzoat $C_{15}H_{13}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \\ N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln einer alkal. Lösung von Methyl-antibenzhydroximsäure mit Benzoylchlorid (Lossen, Griebsch, Wiskirchen, *A.* **281**, 236; Werner, *B.* **29**, 1151; We., Subak, *B.* **29**, 1155). Aus Methyl-synbenzhydroximsäure mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge (unter Umlagerung) (We., S., *B.* **29**, 1154, 1159). Ein Gemisch mit der entsprechenden syn-Verbindung (s. u.) (We., S., *B.* **29**, 1157) entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure (S. 304) (L., Wi., *A.* **281**, 233, 235; vgl. Eiseler, *A.* **175**, 341). — Existiert in zwei Formen: die eine krystallisiert aus Äther + Petroläther in rhombischen (Rinne, *A.* **281**, 235) Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 53—54° (L., Wi.), die andere bildet triklin pinakoidale (Hecht, *A.* **281**, 237; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 231) Krystalle (aus Äther + Petroläther) vom Schmelzpunkt 55,3° (L., G., Wi.), 54° (We., S.; s. auch We., Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 257). — Leicht löslich in Äther und Ligroin, bedeutend schwerer in Benzol, Alkohol und Eisessig (We., S.). — Die Verseifung mit Kalilauge verläuft schwer (L., G., Wi.); es entstehen hierbei Benzoesäure und Methyl-antibenzhydroximsäure (Ei.; L., Wi.; L., G., Wi.; We., *B.* **29**, 1152).

Methyl-synbenzhydroximsäure-benzoat $C_{15}H_{13}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Methyl-synbenzhydroximsäure, gelöst in überschüssiger, möglichst konz. Kalilauge, und Benzoylchlorid (Werner, Subak, *B.* **29**, 1158). Neben der entsprechenden anti-Verbindung (s. o.) bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure (vgl. We., S., *B.* **29**, 1157). — Krystalle. F: 55° (We., S.; s. auch We., Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 257). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin (We., S.). — Gibt bei der Verseifung Methyl-synbenzhydroximsäure (We., S.).

Methylbenzhydroximsäure-[α-carboxy-propyl]-äther, Methylbenzhydroximsäure-O-α-buttersäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der Benzenylchloridoxim-O-α-buttersäure (S. 317) mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (Werner, Falck, *B.* **29**, 2658). — F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Methyl-antibenzhydroximsäure-phosphat $C_{24}H_{24}O_7N_3P = \begin{bmatrix} C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \\ N \cdot O- \end{bmatrix}_3 PO$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von PCl_5 in die Lösung von Methyl-antibenzhydroximsäure (S. 309) in Äther bei 0°; nach 1 Stde. bringt man das Gemisch auf Zimmertemperatur, gießt in Wasser, wäscht mit Sodalösung und extrahiert mit Äther (Werner, *B.* **29**, 1151; We., Subak, *B.* **29**, 1155). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83°; leicht löslich in Äther, warmem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (We., S.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali Methyl-antibenzhydroximsäure (We.).

Äthyl-antibenzhydroximsäure, β-Äthylbenzhydroximsäure, anti-Benzoximinoäthyläther $C_9H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C_2H_5 \\ N \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Äthyl-antibenzhydroximsäure-benzoat (S. 313) (Gürke, *A.* **205**, 286) oder von Äthyl-antibenzhydroximsäure-anisat (Syst. No. 1069) (Pieper, *A.* **217**, 5) mit Kalilauge (1 Tl. KOH, 1 Tl. H_2O). Äthyl-antibenzhydroximsäure entsteht neben Äthyl-synbenzhydroximsäure und salzsaurem Benzamidoxim beim Eintragen von Benziminoäthyläther (S. 271) in eine konz. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (Lossen, *B.* 17, 1587; *A.* **252**, 176, 211; vgl. Pinner, *B.* 17, 185). — Krystalle. Monoklin prismatisch (Tenne, *A.* **205**, 289; **217**, 5; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 539). F: 67,5—68° (G.), 67—68° (Pieper). D: 1,1839—1,1867 (G.). 1 Tl. löst sich in 45,2 Tln. Petroläther vom spez. Gew. 0,6518 (G.). Löst sich in Kalilauge schwerer und wird aus der Lösung leichter durch Äther extrahiert als Äthyl-synbenzhydroximsäure (Trennung der beiden Verbindungen) (G.). — Verhält sich bei der trocknen Destillation wie die Äthyl-synbenzhydroximsäure (S. 312) (G.); desgleichen beim Erhitzen mit Salzsäure (G.), und mit Ammoniak (L., *A.* **252**, 214). Beim Behandeln mit PCl_5 und Wasser entsteht Äthyl-antibenzhydroximsäure-phosphat (S. 314) (Werner, *B.* **25**, 40; **26**, 1566). — Hydrochlorid. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung der Äthyl-antibenzhydroximsäure (L., *A.* **252**, 214; W.). Sintert bei 90° und schmilzt bei 95° (Zers.) (W., *B.* **25**, 39). Wird durch Wasser gespalten, teils unter Bildung von freier Äthyl-antibenzhydroximsäure, teils unter Bildung von Benzoesäureäthylester und Hydroxylamin (W., *B.* **25**, 39).

Äthyl-synbenzhydroximsäure, α-Äthylbenzhydroximsäure, syn-Benzoximino-äthyläther $C_9H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ HO\cdot N \end{array}$ *B.* Durch Erwärmen von 4 Tln. Äthyl-synbenzhydroximsäure-benzoat (S. 313) mit konz. Kalilauge (2 Tle. KOH, 3 Tle. H_2O) und Zerlegen des gebildeten Salzes mit CO_2 (EISELER, *A.* **175**, 328; GÜRKE, *A.* **205**, 285). Entsteht neben Äthyl-antibenzhydroximsäure (S. 311) und salzsaurem Benzamidoxim beim Eintragen von Benzimino-äthyläther (S. 271) in eine konz. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (LOSSEN, *B.* **17**, 1587; *A.* **252**, 176, 211; vgl. PINNER, *B.* **17**, 185). — Tafeln oder Prismen (aus Äther durch Benzin). Monoklin prismatisch (TENNE, *A.* **205**, 289; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 538). F: 53,5°—54,5 (LOSSEN, ZANNI, *A.* **182**, 221), 53,5° (G.). D: 1,2072—1,2099 (G.). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (EI.); 1 Tl. löst sich in 74,2 Tln. Petroläther vom spez. Gew. 0,6518 (G.). In Kalilauge leichter löslich als Äthyl-antibenzhydroximsäure (G.). — Entwickelt bei der trocknen Destillation Benzonitril, Benzoesäureäthylester, Alkohol, Stickstoff, Wasser und daneben wenig CO_2, NO, Benzamid und Benzoesäure (G.). — Das salzsaure Salz zerfällt bei vorsichtigem Erwärmen in C_2H_5Cl und Benzhydroxamsäure (L., *A.* **252**, 214). Äthyl-synbenzhydroximsäure zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Benzoesäureäthylester (EI.). Beim Erhitzen mit alkoh. oder wäßr. Ammoniak auf ca. 175° wird Äthylalkohol abgespalten und es entsteht zunächst Benzamidoxim (S. 304), dann auch Benzamid (L., *A.* **252**, 214). Beim Behandeln der äther. Lösung mit PCl_5 und dann mit Wasser entsteht Chlorameisensäure-äthylester-anil $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1640), das durch Behandlung mit Soda in Phenylurethan umgewandelt wird; daneben entsteht in geringer Menge N.N'-Diphenyl-harnstoff (WERNER, *B.* **25**, 38). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung der Äthyl-synbenzhydroximsäure (L., *A.* **252**, 213). Krystallinisches Pulver. F: 90—91° (Zers.) (W.). Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Benzoesäureäthylester (L.). — Natriumsalz. Blättchen (W.).

Äthylbenzhydroximsäure-methyläther, Benzmethoximinoäthyläther $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CH_3$ [1]. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Äthyl-anti oder syn-benzhydroximsäure, 1 Mol.-Gew. KOH in konz. alkoh. Lösung und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Methyljodid (LOSSEN, ZANNI, *A.* **182**, 224; L., JACOBSON, *A.* **281**, 216). Aus Benzenylchloridoximmethyläther (S. 316) mit Natriumäthylat in absol. Alkohol (L., J.). — Dünnflüssiges Öl. Riecht angenehm aromatisch (L., Z.). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 200—220° Benzamidoximmethyläther (S. 306) (L., J., *A.* **281**, 280). Beim Erwärmen mit verd. wäßr.-alkoh. Salzsäure tritt Spaltung in Benzoesäureäthylester und salzsaures O-Methyl-hydroxylamin (Bd. I, S. 288) ein (L., Z.). Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine absol.-äther. Lösung wird zunächst das salzsaure Salz des Äthylbenzhydroximsäure-methyläthers abgeschieden; bei weiterem Einleiten von HCl erfolgt Spaltung in Benzhydroxamsäure-methyläther (S. 302) und Äthylchlorid (L., *A.* **252**, 226). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Krystallinisches Pulver (L.).

Äthylbenzhydroximsäure-äthyläther, Benzäthoximinoäthyläther $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot C_2H_5$ [1]. *B.* Durch Äthylierung von Äthyl-anti oder syn-benzhydroximsäure mit $C_2H_5I + KOH$ (LOSSEN, ZANNI, *A.* **182**, 221; vgl. L., *A.* **252**, 204). Durch Einw. von Äthyljodid und KOH auf Benzhydroxamsäureäthyläther oder von Äthyljodid auf das Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers (L., *A.* **252**, 218). Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Benzenylchloridoximäthyläther (S. 317) in absol. Alkohol (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **18**, 742). — Gelbliche Flüssigkeit. Riecht angenehm aromatisch (L., Z.). Erstarrt nicht bei —15° (L., Z.). Kp_{755}: 244° (korr.) (sehr geringe Zers.) (GÜRKE, *A.* **205**, 273); Kp_{40}: 128° (T., K.). D^{17}: 1,0258 (G.; vgl. L., *A.* **252**, 225). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (L., Z.; T., K.). — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit alkoh. Ammoniak auf ca. 160° oder mit wäßr. Ammoniak auf 200° entsteht Benzamidoximäthyläther (S. 306) (T., K.; L., *A.* **252**, 222). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 168° entsteht Benzhydroxamsäure-äthyläther (S. 302) (L., *A.* **252**, 219). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in der Kälte wird zunächst ein Hydrochlorid gebildet, das dann beim Erwärmen in Äthylchlorid und Benzhydroxamsäure-äthyläther gespalten wird (L., *A.* **252**, 222). Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure findet Spaltung in O-Äthyl-hydroxylamin und Benzoesäureäthylester statt (L., Z.; T., K.; L., *A.* **252**, 222). PCl_5 erzeugt bei ca. 70° Äthylchlorid und Benzenylchloridoximäthyläther (S. 317) (L., *A.* **252**, 223).

Äthyl-antibenzhydroximsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{15}H_{13}O_6N_3 = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ N\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2 \end{array}$. *B.* Aus Äthyl-antibenzhydroximsäure, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumäthylat in absol. Alkohol (WERNER, *B.* **27**, 1656). — F: 150—152°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Stark elektrisch.

---

[1]) Die sterische Identität wie auch die sterische Einheitlichkeit der aus den verschiedenen Ausgangsstoffen hergestellten Präparate ist nicht sicher.

Äthyl-antibenzhydroximsäure-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Äthyl-antibenzhydroximsäure, KOH und p-Nitro-benzylchlorid in Alkohol, neben anderen Produkten (WERNER, *B.* **25**, 42). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 66—67°.

Äthyl-synbenzhydroximsäure-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Äthyl-synbenzhydroximsäure, KOH und p-Nitro-benzylchlorid in Alkohol oder aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäure-[p-nitro-benzyl]-äthers und C_2H_5I unter Äther im Dunkeln (W., *B.* **26**, 41). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55—56°.

Äthyl-antibenzhydroximsäure-acetat $C_{11}H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Äthyl-antibenzhydroximsäure und Essigsäureanhydrid (W., *B.* **25**, 41). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 57°. Verhält sich beim Erhitzen wie die entsprechende syn-Verbindung (s. u.). — Gibt beim Verseifen Äthyl-antibenzhydroximsäure.

Äthyl-synbenzhydroximsäure-acetat $C_{11}H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Äthyl-synbenzhydroximsäure und Essigsäureanhydrid (W., *B.* **25**, 40). — Blätter. F: 38—39°. Bleibt beim Erhitzen auf 140° unverändert. — Durch Lösen in alkoh. Natronlauge wird Äthyl-synbenzhydroximsäure erhalten.

Äthyl-antibenzhydroximsäure-benzoat, β-Dibenzhydroxamsäureäthyläther $C_{16}H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \| \\ N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einw. von Äthyljodid auf dibenzhydroxamsaures Silber (GÜRKE, *A.* **205**, 281; vgl. EISELER, *A.* **175**, 333). Wird fast ausschließlich gebildet beim Schütteln von Äthyl-anti oder syn-benzhydroximsäure mit Benzoylchlorid (G.) und verd. Natronlauge (WERNER, *B.* **26**, 1564). — Krystalle. Triklin pinakoidal (TENNE, *A.* **205**, 284; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 232). F: 63° (G.). $D^{18,4}$: 1,2395 (G.). Unlöslich in Ligroin; in Alkohol und Äther noch leichter löslich als die syn-Verbindung (s. u.) (G.). — Zersetzt sich beim Erhitzen glatt in Benzoesäure, Benzonitril und Acetaldehyd; die Zersetzung beginnt bei ca. 225° (G.). Überschüssige höchst konz. Kalilauge verseift zu Äthyl-antibenzhydroximsäure (G.), mehrtägiges Stehen mit Chlorwasserstoff in Äther bei Zimmertemperatur zu Dibenzhydroxamsäure (LOSSEN, STÖRMER, *A.* **281**, 221). Wird durch Salzsäure in Benzoesäure, Benzoesäureäthylester und Hydroxylamin gespalten (G.).

Äthyl-synbenzhydroximsäure-benzoat, α-Dibenzhydroxamsäureäthyläther $C_{16}H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einw. von Äthyljodid auf dibenzhydroxamsaures Silber (EISELER, *A.* **175**, 327; GÜRKE, *A.* **205**, 280). Entsteht auch durch Schütteln einer Lösung von Äthyl-synbenzhydroximsäure in konz. Kalilauge mit Benzoylchlorid (WERNER, *B.* **26**, 1564). — Vier- oder achtseitige Prismen (aus Äther + Benzin). Rhombisch bipyramidal (TENNE, *A.* **205**, 283; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 232). F: 58° (EI.; G.; W.). $D^{18,4}$: 1,2433 (G.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Benzin (EI.). — Zerfällt beim Erhitzen glatt in Benzoesäure, Benzonitril und Acetaldehyd; die Zersetzung beginnt bei 170° (G.). Wird von alkoh. Ammoniak bei 160—165° in Benzamid und Äthyl-synbenzhydroximsäure zerlegt (LOSSEN, *A.* **252**, 227). Die Spaltung durch konz. Kalilauge in Benzoesäure und Äthyl-synbenzhydroximsäure (EI.; W.) verläuft leichter als bei der entsprechenden anti-Verbindung (s. o.) (G.). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Benzoesäure, Benzoesäureäthylester und Hydroxylamin gespalten (EI.). Beim Stehen mit Chlorwasserstoff in Äther entsteht Dibenzhydroxamsäure (L., STÖRMER, *A.* **281**, 221).

Äthylbenzhydroximsäure-carboxymethyläther, Äthylbenzhydroximsäure-O-essigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. niedrigschmelzender oder hochschmelzender Benzenylchloridoxim-O-essigsäure (S. 317) in absol. Alkohol mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in absol. Alkohol (WERNER, *B.* **26**, 1569). — Dickes Öl. — Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Benzoesäureäthylester und Hydroxylamin-O-essigsäure (Bd. III, S. 235).

Äthylbenzhydroximsäure-[α-carboxy-äthyl]-äther, Äthylbenzhydroximsäure-O-α-propionsäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzenylchloridoxim-O-α-propionsäure (S. 317) und Natriumäthylat (WERNER, SONNENFELD, *B.* **27**, 3354). — Öl, das im Exsiccator zu Blättern erstarrt. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Äthylbenzhydroximsäure-[α-carboxy-propyl]-äther, Äthylbenzhydroximsäure-O-α-buttersäure $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Benzenylchloridoxim-O-α-buttersäure (S. 317), gelöst in Alkohol, mit Natriumäthylat (WERNER, FALCK, *B.* **29**, 2657). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Zerfällt bei mehrmaligem Eindampfen mit verd. Salzsäure in Benzoesäureäthylester und Hydroxylamin-O-α-buttersäure (Bd. III, S. 304).

Äthylbenzhydroximsäure-[α-carboxy-isopropyl]-äther, Äthylbenzhydroximsäure-O-α-isobuttersäure $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzenylchlorid (oder -bromid)-oxim-O-α-isobuttersäure (S. 317, 318) und Natriumäthylat (WERNER, BIAL, *B.* **28**, 1378). — Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin-O-α-isobuttersäure (Bd. III, S. 315), Benzoesäure und Benzoesäureäthylester.

Äthyl-antibenzhydroximsäure-phosphat $C_{27}H_{30}O_7N_3P = \left[\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C_2H_5 \\ N \cdot O \text{——} \end{matrix}\right]_3 PO$. *B.* Beim Behandeln von Äthyl-antibenzhydroximsäure mit PCl_5 und dann mit Wasser (WERNER, *B.* **25**, 40; **26**, 1566). — Prismen (aus Alkohol). F: 130—131° (W., *B.* **25**, 40). — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in H_3PO_4 und Äthyl-antibenzhydroximsäure (W., *B.* **26**, 1566).

α-Propylbenzhydroximsäure, α-Benzoximinopropyläther $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot OH$. *B.* Entsteht neben der β-Säure (s. u.) bei ½-stdg. Schütteln von Benziminopropyläther mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in ca. 8 Tln. Wasser; man schüttelt mit Äther aus, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit konz. Kalilauge; beim wiederholten Ausschütteln mit Äther wird zunächst die β-Säure extrahiert; dann verdünnt man mit Wasser, übersättigt mit CO_2 und extrahiert nunmehr die α-Säure mit Äther (LOSSEN, GRIEBSCH, *A.* **281**, 203). — Prismen (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (HECHT, *A.* **281**, 205; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 540). F: 33,5°.

β-Propylbenzhydroximsäure, β-Benzoximinopropyläther $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf α- oder β-[Propylbenzhydroximsäure-benzoat] (s. u.) (LOSSEN, GRIEBSCH, WISKIRCHEN, *A.* **281**, 206). Entsteht neben α-Propylbenzhydroximsäure beim Schütteln von Benziminopropyläther mit salzsaurem Hydroxylamin (L., G., *A.* **281**, 202; L., G., W.). — Säulen. Triklin (HECHT, *A.* **281**, 207). F: 47,5—48°. — Gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung β-[Propylbenzhydroximsäure-benzoat] (L., G.).

α-[Propylbenzhydroximsäure-benzoat], α-Dibenzhydroxamsäurepropyläther $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben der γ-Verbindung (s. u.) aus dibenzhydroxamsaurem Silber und Propyljodid (LOSSEN, GRIEBSCH, WISKIRCHEN, *A.* **281**, 238). — Prismen (aus Petroläther). Rhombisch (HECHT, *A.* **281**, 239). F: 32°. — Wird beim Einleiten von HCl in eine äther. Lösung in Dibenzhydroxamsäure und Propylchlorid gespalten. Nach Behandeln mit alkoh. Ammoniak wurde aus dem Reaktionsprodukt β-Propylbenzhydroximsäure erhalten.

β-[Propylbenzhydroximsäure-benzoat], β-Dibenzhydroxamsäurepropyläther $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Propylbenzhydroximsäure, Natronlauge und Benzoylchlorid (LOSSEN, GRIEBSCH, WISKIRCHEN, *A.* **281**, 240). — Triklin pinakoidal (HECHT, *A.* **281**, 240; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 233). F: 50,3°. — Gibt mit Kalilauge oder mit alkoh. Ammoniak β-Propylbenzhydroximsäure.

γ-[Propylbenzhydroximsäure-benzoat], γ-Dibenzhydroxamsäurepropyläther $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Die Existenz der γ-Verbindung ist fraglich (LOSSEN, *A.* **281**, 243). — *B.* s. o. bei der α-Verbindung. — Krystalle. F: 20,5° (L., GRIEBSCH, *A.* **281**, 243), 24° (L., WISKIRCHEN, *A.* **281**, 242). — Gibt mit Kalilauge oder mit alkoh. Ammoniak β-Propylbenzhydroximsäure (L., G.; L., W.)

Dibenzhydroximsäureäthylenäther $C_{30}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CH_2 -]_2$. *B.* Beim Kochen des dibenzhydroxamsauren Silbers mit Äthylenbromid und Alkohol (EISELER, *A.* **175**, 342). — Prismen (aus Alkohol). F: 148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

α- und β-Verb. $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot HC{<}\begin{matrix} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}{>}CH \cdot CH_3$ (?) **aus Pulegonhydroxylamin und Benzoylchlorid** s. b. Pulegonhydroxylamin, Syst. No. 1938.

Acetylbenzhydroximsäure-äthyläther von Tiemann („Benzenyläthoximidoessigsäureester") $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Benzamidoximäthyläther (S. 306) in Eisessig mit $NaNO_2$-Lösung (TIEMANN, *B.* **24**, 3456). — Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bei der Destillation wird

Phenylisocyanat abgespalten. Bei vorsichtigem Erwärmen mit alkoh. Kali entstehen Benzhydroxamsäure-äthyläther (S. 302) und Kaliumacetat.

Acetylbenzhydroximsäure-äthyläther von Lossen und Neumann („Benzäthylacethydroxylamin") $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers, verteilt in absol. Äther, und Acetylchlorid (Lossen, Neumann, *A.* **281**, 263). — Prismen. F: 55°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Zerfällt bei 12-stdg. Kochen mit konz. Barytwasser in Benzhydroxamsäureäthyläther und Bariumacetat.

Acetylbenzhydroximsäure-benzoat, Dibenzhydroxamsäure-acetat $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetylchlorid und dibenzhydroxamsaurem Kalium, neben N-Acetyl-benzhydroxamsäure-benzoat (S. 304) (Jones, *Am.* **20**, 19). — Nadeln. F: 84—85°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Benzoyl-antibenzhydroximsäure, Dibenzhydroximsäure $C_{14}H_{11}O_3N =$ $C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ / $N \cdot OH$. *B.* Aus Benzenylchloridoxim (S. 316), gelöst in Äther, und Silberbenzoat (Werner, Buss, *B.* **27**, 2198). — Nadeln. F: 95° (W., B.). — Lagert sich sehr bald in Dibenzhydroxamsäure um (W., B.); daneben entstehen Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629) und Benzoesäure (W., Skiba, *B.* **32**, 1654).

Benzoylbenzhydroximsäure-äthyläther, Dibenzhydroximsäureäthyläther, „Benzäthylbenzhydroxylamin" $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine alkal. Lösung des Benzhydroxamsäure-äthyläthers (S. 302); man wäscht das Produkt mit Soda (Pieper, *A.* **217**, 8). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Rhombisch bipyramidal (Rinne, *A.* **217**, 9; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 237). F: 48—49° (P.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Äther (P.). — Gibt mit Salzsäure Benzoesäure und O-Äthyl-hydroxylamin (Lossen, *B.* **10**, 2224).

Benzoylbenzhydroximsäure-benzoat (?), Tribenzhydroxylamin $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (?). Existiert in drei Formen (Lossen, *A.* **161**, 360; **175**, 282; Steiner, *A.* **178**, 240; L., *A.* **186**, 3 Anm.). Zur Bezeichnung derselben vgl. L., *A.* **186**, 35. — *B.* Die β-Form entsteht bei der Einw. einer Lösung von Benzoylchlorid in Toluol auf trocknes salzsaures Hydroxylamin (L., *A.* **161**, 360). Aus dibenzhydroxamsaurem Kalium (S. 304) und Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erhält man die β-Form (L., *A.* **161**, 361), sowie die α-Form (L., *A.* **175**, 301). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf dibenzhydroxamsaures Silber entstehen die α- und β-Form (L., *A.* **175**, 301) sowie die γ-Form (Stei., *A.* **178**, 240; L., Störmer, *A.* **281**, 270). — *Darst.* Man übergießt 10 Tle. dibenzhydroxamsaures Silber mit 30 Tln. Benzin und gibt eine Lösung von 4 Tln. Benzoylchlorid in 5 Tln. Benzin hinzu; man filtriert nach längerem Stehen und extrahiert den Rückstand mit Äther; hierdurch wird die in Äther unlösliche β-Modifikation (F: 141—142°) von den beiden anderen, in Äther löslichen, getrennt; diese letzten werden nach Verdunsten des Äthers aus Alkohol und dann aus Äther umkrystallisiert und durch Auslesen getrennt. Die β-Modifikation wird aus dem in Äther unlöslichen Rückstand durch Auskochen mit Alkohol in Lösung gebracht (L., *A.* **175**; 301; L., Störmer, *A.* **281**, 270). — Übergänge der Modifikationen ineinander beim Erstarren der geschmolzenen Krystalle: Lehmann, *Z. Kr.* **1**, 627.

α-Tribenzhydroxylamin (zur Bezeichnung α vgl. Lossen, *A.* **186**, 35) $C_{21}H_{15}O_4N$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (L., *A.* **281**, 269). — *B.* s. o. — Prismen (aus kaltem Äther) oder Nadeln (aus heißem Alkohol). Monoklin prismatisch (Klein, Trechmann, *A.* **186**, 104; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 326). F: 100° (L., *A.* **175**, 303). Leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Benzin, schwer in kaltem Alkohol und Benzin (L., *A.* **175**, 303). — Gibt bei der trocknen Destillation Phenylisocyanat und Benzoesäureanhydrid (Stei., *A.* **178**, 237). Liefert mit alkoh. Kalilauge Benzoesäure, Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure (L., *A.* **175**, 304). Gibt bei mehrtägigem Stehen mit überschüssigem absol.-alkoh. Ammoniak Benzamid und saures benzhydroxamsaures Ammonium (S. 302) (L., Stö., *A.* **281**, 272). Wird durch 2—3-stdg. Erwärmen mit verd. Salzsäure (D: 1,035) auf dem Wasserbade unter Abspaltung von Dibenzhydroxamsäure und Benzoesäure zum Teil in die β-Form umgewandelt (L., Stö., *A.* **281**, 276). Mit Salzsäure von D: 1,05 wurde schon bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° fast vollständige Spaltung in Benzoesäure und Dibenzhydroxamsäure bewirkt (L., *A.* **186**, 34). Auch beim Stehen mit HCl in Äther wird Dibenzhydroxamsäure abgespalten (L., Stö., *A.* **281**, 221).

β-Tribenzhydroxylamin (zur Bezeichnung β vgl. Lossen, *A.* **186**, 35) $C_{21}H_{15}O_4N$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (L., *A.* **281**, 269). — *B.* s. o. Entsteht auch bei 2 bis 3-stdg. Erhitzen von α-Tribenzhydroxylamin mit Salzsäure vom D: 1,035 sowie bei 1-stdg. Erhitzen von γ-Tribenzhydroxylamin mit Salzsäure vom D: 1,025 auf dem Wasserbade (L., Störmer, *A.* **281**, 276). — Aus feinen Nadeln bestehende Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Klein, *A.* **166**, 181; K., Trechmann, *A.* **186**, 106; vgl.

Groth, Ch. Kr. **5**, 327). F: 141—142° (L., *A.* **161**, 361). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol; 1 Tl. löst sich in ca. 500 Tln. kaltem, viel leichter in siedendem Alkohol (L., *A.* **161**, 361). Unlöslich in Sodalösung (Trennung von Dibenzhydroxamsäure) (L., *A.* **175**, 302). — Gibt bei der trocknen Destillation Phenylisocyanat und Benzoesäureanhydrid (STEINER, *A.* **178**, 227). Wird durch alkoh. Kalilauge in Dibenzhydroxamsäure, Benzhydroxamsäure und Benzoesäure gespalten (L., *A.* **161**, 362; **175**, 304; STEI., *A.* **178**, 226). Liefert bei mehrtägigem Stehen mit überschüssigem absol.-alkoh. Ammoniak Benzamid und saures benzhydroxamsaures Ammonium (S. 301) (L., STÖ., *A.* **281**, 272). Verd. Salzsäure (D: 1,05) bleibt bei 1-stdg. Erhitzen ohne Einw.; auch mit Salzsäure, D: 1,14, tritt bei 1-stdg. Erhitzen nur geringe Zersetzung ein (L., *A.* **186**, 34). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erfolgt aber Spaltung in Dibenzhydroxamsäure, Benzoesäure und Hydroxylamin (STEI., *A.* **178**, 226). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther wird gleichfalls Dibenzhydroxamsäure abgespalten (L., STÖ., *A.* **281**, 221).

γ-Tribenzhydroxylamin $C_{21}H_{15}O_4N$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (LOSSEN, *A.* **281**, 269). — *B.* s. o. — Kurze derbe Krystalle. Monoklin prismatisch (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 107; RINNE, *A.* **281**, 271; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 327). F: 112° (STEINER, *A.* **178**, 240). Verhält sich in bezug auf Löslichkeit ähnlich wie das α-Tribenzhydroxylamin (S. 315) (STEI.). — Verhält sich bei der trocknen Destillation (L., STÖRMER, *A.* **281**, 273), sowie bei der Zersetzung durch alkoh. Kalilauge (L., *A.* **186**, 3 Anm.) und durch alkoh. Ammoniak (L., STÖ.) ähnlich wie α- und β-Tribenzhydroxylamin (s. o. und S. 315). Bei 1-stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure (D: 1,025) auf dem Wasserbade findet Umwandlung in β-Tribenzhydroxylamin statt (L., STÖ., *A.* **281**, 276).

Succinyl-bis-benzhydroximsäureäthyläther („Benzäthylsuccinhydroxylamin") $C_{22}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäure-äthyläthers (S. 302) und Succinylchlorid in Äther (LOSSEN, NEUMANN, *A.* **281**, 265). — Tafeln (aus Äther durch Petroläther). F: 60°.

Carbäthoxy-benzhydroximsäureäthyläther $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus einer konz. wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Benzhydroxamsäure-äthyläthers und Chlorameisensäureäthylester (LOSSEN, NEUMANN, *A.* **281**, 264). — Tafeln. F: 40°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

Nitrosylbenzhydroximsäure-[carboxymethyläther] („Benzenylnitritooximessigsäure") $C_9H_8O_5N_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot NO):N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzamidoxim-O-essigsäure (S. 308), $NaNO_2$ und Schwefelsäure (WERNER, *B.* **26**, 1570). — Blättchen. F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Heißes Wasser spaltet Benzoesäure ab.

Nitrylbenzhydroximsäure $C_7H_6O_4N_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot NO_2):N\cdot OH$. Nach PONZIO (*G.* **36** II, 289) besitzt vielleicht das in Bd. V, S. 343 behandelte Phenyldinitromethan diese Konstitution. Vgl. indessen auch P., CHARRIER, *G.* **38** I, 649.

Benzenylfluoridoxim-O-essigsäure $C_9H_8O_3NF = C_6H_5\cdot CF:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Benzamidoxim-O-essigsäure, HF und $NaNO_2$ (WERNER, *B.* **26**, 1570). — Blättchen (aus Alkohol oder aus heißem Wasser). F: 135°.

Benzhydroximsäure-chlorid, Benzenylchloridoxim $C_7H_6ONCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlor in eine gut gekühlte Lösung von Benz-anti oder syn-aldoxim in Chloroform (WERNER, BUSS, *B.* **27**, 2197) oder in 65 Tln. konz. Salzsäure, wobei primär wahrscheinlich α-Nitroso-benzylchlorid $C_6H_5\cdot CHCl\cdot NO$ entsteht (PILOTY, STEINBOCK, *B.* **35**, 3104, 3112). — Prismen. F: 48° (WE., BU.), 52° (FORSTER, *Soc.* **95**, 186). — Polymerisiert sich in geschlossenem Gefäß bei 25—30° innerhalb einiger Tage zu salzsaurem Dibenzenyloxoazoxim $C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2HCl$ (Syst. No. 4629); gleichzeitig wird auch HCl entwickelt und Dibenzhydroxamsäure gebildet (WIELAND, BAUER, *B.* **40**, 1673; vgl. WE., BLOCH, *B.* **32**, 1976, 1977). Mit wäßr. Sodalösung oder mit Silbernitrit wird Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629) gebildet (WE., BU.). Trocknes Ammoniak erzeugt Benzamidoxim (S. 304) (WE., BU.). Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht Benzoxyamidoxim (S. 318) (LEY, *B.* **31**, 2127). Mit Hydrazinhydrat in Alkohol bei —15° entsteht Benzhydrazidoxim (S. 330) (WIELAND, *B.* **42**, 4201). Mit Natriumazid in Äther entsteht 1-Oxy-5-phenyl-tetrazol (Syst. No. 4022) (FORSTER, *Soc.* **95**, 186). Benzoesaures Silber wirkt in Äther unter Bildung von Benzoyl-antibenzhydroximsäure (Dibenzhydroximsäure) (S. 315) ein (WE., BU.). m-Chlor-benzoesaures Silber liefert aber das m-Chlor-benzoat der Benzhydroxamsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$; analog reagieren o-, m- und p-nitro-benzoesaures Silber (WE., SKIBA, *B.* **32**, 1658). Mit Dipropylamin in Äther entsteht Benzoesäure-dipropylamid-oxim (S. 318) (WE., BU.).

Benzenylchloridoximmethyläther, Benzenylmethoximchlorid $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Benzamidoximmethyläther (S. 306)

in Salzsäure (2 Mol.-Gew. HCl) mit $NaNO_2$ (TIEMANN, KRÜGER, *B*. **17**, 1689; **18**, 735; K., *B*. **18**, 1057). — Angenehm blumenartig riechendes Öl (T., K., *B*. **17**, 1690). Bleibt bei — 10° flüssig (K.). Kp: 225° (unkorr.) (K.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (K.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Ligroin, Benzol, Äther und Chloroform (K.). — Gibt mit Natriumäthylat in Alkohol Äthylbenzhydroximsäure-methyläther (S. 312) (LOSSEN, JACOBSON, *A*. **281**, 216).

Benzenylchloridoximäthyläther, Benzenyläthoximchlorid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B*. Aus Benzamidoximäthyläther (S. 306), 2 Mol.-Gew. HCl und $NaNO_2$ in wäßr. Lösung (TIEMANN, KRÜGER, *B*. **18**, 732). Aus Benzhydroxamsäure-äthyläther (S. 302) mit PCl_5 (LOSSEN, *A*. **252**, 217). — Erstarrt nicht bei — 10° (T., K.). Kp_{45}: 125° (T., K.); Kp: 239° (korr.) (L.). Flüchtig mit Wasserdämpfen (T., K.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin (T., K.). — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol oder bei kurzem Kochen mit wäßr. Alkalien und Säuren (T., K.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160—180 wird Benzamidoximäthyläther gebildet (T., K.). Beim Erwärmen mit wäßr.-alkoh. Kalilauge entsteht zunächst Benzhydroxamsäure-äthyläther, der aber bald in Benzoesäure und O-Äthyl-hydroxylamin zerfällt (T., K., *B*. **18**, 742). Natriumäthylat in absol. Alkohol erzeugt Äthylbenzhydroximsäure-äthyläther (S. 312) (T., K., *B*. **18**, 742).

Benzenylchloridoxim-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B*. Aus Benzhydroxamsäure-[4-nitro-benzyl]-äther (S. 302) und PCl_5 oder aus Benzamidoxim-[4-nitro-benzyl]-äther (S. 307), $NaNO_2$ und Salzsäure unter Kühlung (WERNER, *B*. **25**, 45). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 92°.

Äthylenäther des Benzenylchloridoxims, O.O'-Äthylen-bis-benzenylchloridoxim $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_5\cdot CCl:N\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B*. Bei allmählichem Eintragen von $NaNO_2$ in die Lösung des Äthylenäthers des Benzamidoxims (S. 307) in überschüssiger Salzsäure unter Kühlung (WERNER, GEMESEUS, *B*. **29**, 1162). — Prismen (aus Eisessig). F: 59—60°.

Benzenylchloridoxim-O-essigsäure $C_9H_8O_3NCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Niedrigschmelzende Form. *B*. Aus Benzamidoxim-O-essigsäure (S. 308), überschüssiger Salzsäure und $NaNO_2$ (WERNER, *B*. **25**, 47). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134° bis 135°; äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in $CHCl_3$, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin (W., *B*. **25**, 47). — Geht beim Stehen mit verd. Salzsäure in die hochschmelzende Form über (W., *B*. **25**, 47). Liefert mit Natriumäthylat in absol. Alkohol Äthylbenzhydroximsäure-O-essigsäure (S. 313) (W., *B*. **26**, 1569).

b) Hochschmelzende Form. *B*. Aus der niedrigschmelzenden Form beim Stehen mit verd. Salzsäure (W., *B*. **25**, 47). — Krystalle (aus Eisessig). F: 195°; fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich auch in anderen Lösungsmitteln (W., *B*. **25**, 47). — Liefert mit Natriumäthylat dasselbe Produkt wie die niedrigschmelzende Form (W., *B*. **26**, 1569).

Benzenylchloridoxim-O-α-propionsäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B*. Aus Benzamidoxim-O-α-propionsäure (S. 30·) mit Salzsäure und $NaNO_2$ (WERNER, SONNENFELD, *B*. **27**, 3353). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 102°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

Benzenylchloridoxim-O-α-buttersäure $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B*. Aus Benzamidoxim-O-α-buttersäure (S. 308), Salzsäure und $NaNO_2$ (WERNER, FALCK, *B*. **29**, 2656). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig durch Wasser). F: 77°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Benzenylchloridoxim-O-α-isobuttersäure $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B*. Aus Benzamidoxim-O-α-isobuttersäure (S. 309), Salzsäure und $NaNO_2$ (WERNER, BIAL, *B*. **28**, 1377). — Blättchen (aus Eisessig durch Wasser). F: 81°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

Benzenylbromidoximäthyläther, Benzenyläthoximbromid $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot CBr:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B*. Man vereinigt vorsichtig die gut gekühlten Lösungen von 1 Mol.-Gew. Benzamidoximäthyläther (S. 306) in Bromwasserstoffsäure (2 Mol.-Gew. HBr) und von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in Wasser; man erwärmt schließlich auf 40° (TIEMANN, *B*. **24**, 3454). — Flüssig. Kp_{45}: 150°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Äthylenäther des Benzenylbromidoxims, O.O'-Äthylen-bis-benzenylbromidoxim $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 = [C_6H_5\cdot CBr:N\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B*. Analog dem Äthylenäther des Benzenylchloridoxims (s. o.); man wäscht das Produkt mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser und schließlich mit Äther, der nur eine gleichzeitig gebildete stereoisomere (?) Verbindung (F: 81—82°) auflöst (WERNER, GEMESEUS, *B*. **29**, 1163). — Nadeln (aus absol. Alkohol durch Äther). F: 100°. — Geht beim Stehen mit Wasser in die bei 81—82° schmelzende Verbindung über.

Benzenylbromidoxim-O-essigsäure $C_9H_8O_3NBr = C_6H_5\cdot CBr:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der Benzenylchloridoxim-O-essigsäure (S. 317) (WERNER, *B.* **26**, 1570). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 135—136°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Benzenylbromidoxim-O-α-buttersäure $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5\cdot CBr:N\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Analog der Benzenylchloridoxim-O-α-buttersäure (S. 317) (WERNER, FALCK, *B.* **29**, 2657). — Krystalle (aus Eisessig durch Wasser). F: 68,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Benzenylbromidoxim-O-α-isobuttersäure $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5\cdot CBr:N\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der Benzenylchloridoxim-O-α-isobuttersäure (S. 317) (WERNER, BIAL, *B.* **28**, 1377). — Blättchen (aus Eisessig durch Wasser). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Benzamidoxim $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot OH$ s. S. 304.

Benzhydroximsäure-dipropylamid, Benzoesäure-dipropylamid-oxim, Benzenyl-dipropylamid-oxim, N.N-Dipropyl-benzamidoxim $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzhydroximsäurechlorid (S. 316), gelöst in absol. Äther, und 2 Mol.-Gew. Dipropylamin (WERNER, BUSS, *B.* **27**, 2197). — Tafeln. F: 62—66°. Leicht löslich in Äther.

Benzoesäure-oxyamidoxim, Benzoxyamidoxim, Benzenyloxyamidoxim, N.N'-Dioxy-benzamidin $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem $NH_2\cdot OH$ auf Benzhydroximsäurechlorid (S. 316) (LEY, *B.* **31**, 2127; vgl. auch WIELAND, BAUER, *B.* **39**, 1483 Anm. 3). — Tafeln (aus Essigester durch Ligroin). Zersetzt sich bei 115° unter enormer Gasentwicklung (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Wasser, unlöslich in Ligroin (L.). Wird von $FeCl_3$ in wäßr. oder alkoh. Lösung blau gefärbt (L.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung sofort schon in der Kälte (L.). Beim Eintragen in Natronlauge oder bei Zugabe von Ammoniak entsteht primär das Salz des Azokörpers $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ (rote Färbung), das alsbald, besonders in warmen verd. Lösungen in Benznitrosolsäure $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NO$ (blaue Färbung) und Benzamidoxim $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$ zerfällt (W., B.). — Gibt bei der Einw. von Essigsäureanhydrid Benzonitril und viel gasförmige Produkte (L.). — $Cu(C_7H_7O_2N_2)_2$. Rotbraune mikroskopische Blättchen. Unlöslich (L.).

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und weiteren Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen.

Benzoyl-2-isonitro-camphan $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N(:O):C\langle\overset{|}{}\rangle C_8H_{14}$ mit H_2C s. Bd. V, S. 101.

Benznitrosolsäure $C_7H_6O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NO$. *B.* Durch $\frac{1}{2}$-stdg. Schütteln einer äther. Lösung von Benzoxyamidoxim (s. o.) mit 8%igem Ammoniak, neben Benzamidoxim (S. 304) und Zerlegen der dunkelblauen wäßr. Ammoniumsalzlösung mit Essigsäure (WIELAND, BAUER, *B.* **39**, 1481, 1485). — Ist äußerst unbeständig, auch in Lösung (W., B.). — Bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht Benznitrolsäure (S. 319) (W., SEMPER, *B.* **39**, 2524). Bei der Reduktion mit H_2S entsteht quantitativ Benzamidoxim (W., B.). Beim vorsichtigen Zerlegen der Salze mit Säuren erhält man Benzonitril und salpetrige Säure, versetzt man dagegen die Salzlösung mit einer zur völligen Zerlegung nicht ausreichenden Menge Säure und dampft dann ein, so entsteht Dibenzenyloxoazoxim (Syst. No. 4629) (W., B.). — $AgC_7H_5O_2N_2 + NH_3$. Rote Nadeln. In festem Zustande nicht haltbar; löst sich in mäßig konz. Ammoniak zum blauen Ammoniumsalz (W., B.). Zerfällt bei 94° oder beim Kochen mit Wasser in Benzonitril, Silber und Stickstoffdioxyd; macht aus KI Jod frei und diazotiert Anilin in salzsaurer Lösung (W., B.). Mit Jod liefert es Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629), Jodsilber und Stickoxyd (W., B.). Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion (W., B.).

Benzoylnitrit $C_7H_5O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NO$ s. S. 181.

Verbindung $C_7H_5O_3N$ (?) $= C_6H_5\cdot CO\cdot NO_2$ (?). Konnte von FRIEDLÄNDER, HENRIQUES (*B.* **14**, 2802) und von COHEN, CALVERT (*Soc.* **71**, 1056) nicht wieder erhalten werden. — *B.* Entsteht neben m-Nitro-benzaldehyd, beim Übergießen von 1 Vol. Benzaldehyd mit 20 Vol. Salpeterschwefelsäure (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) und bleibt beim Umkrystallisieren des Produktes aus Alkohol in der Mutterlauge; durch Schütteln mit Natriumdisulfit, womit

sich nur m-Nitro-benzaldehyd verbindet, trennt man es von letzterem (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* **9**, 1463). — Gelbes Öl. Zersetzt sich selbst bei der Destillation im Vakuum. Unlöslich in Wasser. — Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoesäure und Salpetersäure oxydiert.

Benznitrolsäure $C_7H_6O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NO_2$. *B.* Man löst Phenylnitromethan (Bd. V, S. 326) in 20%iger Kalilauge, versetzt mit Natriumnitritlösung und fügt bei —15° kalt gesättigte Oxalsäurelösung hinzu (WIELAND, SEMPER, *B.* **39**, 2524). Aus Benznitrosolsäure (S. 318) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung; läßt sich aber in der Reaktionsflüssigkeit nur in Form ihrer Zersetzungsprodukte nachweisen (W., S.). — Farblose Nädelchen (aus Petroläther oder warmem Wasser). Geschmack bitter, zusammenziehend (W., S.). F: 57—58°; sehr leicht löslich (W., S.). — Zersetzt sich nach einigen Stunden unter Bildung von Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629) und N_2O_3 (W., S.). Beim Erwärmen entsteht neben N_2O_3 Benzonitriloxyd (Syst. No. 4195), das sich alsbald zu Diphenylfuroxan polymerisiert; letzteres bildet sich auch durch Behandeln von Benznitrolsäure mit Natronlauge, neben wenig Benzhydroxamsäure (W., S.). Durch Einw. von Sodalösung auf Benznitrolsäure in der Kälte entsteht Tris-benzonitriloxyd (Syst. No. 4687) (W., *B.* **42**, 814).

Verbindung $C_7H_5O_4N_2Cl = C_6H_5\cdot C(NO)(NO_2)\cdot OCl$. Nach PONZIO, CHARRIER (*G.* **38** I, 650) kommt vielleicht dem in Bd. V, S. 345 aufgeführten Phenylchlordinitromethan $C_6H_5\cdot CCl(NO_2)_2$ diese Konstitution zu.

Verbindung $C_7H_5O_4N_2Br = C_6H_5\cdot C(NO)(NO_2)\cdot OBr$. Nach PONZIO, CHARRIER (*G.* **38** I, 650) kommt vielleicht dem in Bd. V, S. 346 aufgeführten Phenylbromdinitromethan $C_6H_5\cdot CBr(NO_2)_2$ diese Konstitution zu.

Benzoylnitrat $C_7H_5O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NO_2$ s. S. 181.

Kuppelungsprodukte aus Benzoesäure und Hydrazin usw.

Benzoesäurehydrazid, Benzhydrazid, Benzoylhydrazin $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von geschmolzenem Hydrazinbenzoat (S. 107) (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3241). Man tröpfelt unter Erwärmen 1 Mol.-Gew. Benzoesäureäthylester (S. 110) in 1,5 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat und kocht einige Stunden (C., *J. pr.* [2] **50**, 278; C., STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 295); STOLLÉ (*J. pr.* [2] **69**, 154) verwendet äquimolekulare Mengen Hydrazinhydrat und Benzoesäureester. Benzoylhydrazin entsteht leicht und glatt beim Schütteln von Benzoylchlorid in Äther mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (C., STR.). Entsteht neben wenig N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (S. 324) beim Kochen von Benzamid mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat und 3 Tln. Wasser (C., STR.). Beim Erwärmen von Benzoesäureazid (S. 332) mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (C., STR.). Entsteht neben etwas N.N'-Dibenzoylhydrazin beim Behandeln von Benzoylharnstoff (S. 215) mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung, erst unter Kühlung, dann bei 70—80° (SCHESTAKOW, D. R. P. 164755; *C.* **1905** II, 1703). Entsteht, neben Glykolsäurehydrazid (vgl. C., *J. pr.* [2] **50**, 280; *C.*, STR., *J. pr.* [2] **50**, 295), beim Vermischen von Benzoylglykolsäureäthylester (S. 167) mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (C., *B.* **23**, 3029). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von HCl in Chloroform auf Bis-nitrosylbenzyl $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (s. bei N-Benzyl-hydroxylamin, Syst. No. 1934) (BEHRENS, *A.* **323**, 273).

Tafeln (aus Wasser). F: 112,5° (C., STR.), 112—112,5° (BE.). Siedet bei schnellem Erhitzen fast unzersetzt (C., STR.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, Chloroform, Benzol (C., STR.).

Beim Erhitzen auf 180° entsteht N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (C., STR., *J. pr.* [2] **50**, 299). Durch Erhitzen von Benzoylhydrazin auf 200—260° wurden erhalten: N.N'-Dibenzoyl-hydrazin, 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) [vgl. STO., *J. pr.* [2] **75**, 416; BÜLOW, WEBER, *B.* **42**, 1990], 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813), 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) und Benzonitril (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1190; STO., *J. pr.* [2] **68**, 466); Mechanismus dieser Reaktion: STO., *J. pr.* [2] **69**, 154. Benzoylhydrazin reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (C., STR.). Wird in alkoh. Lösung von Jod oder HgO in N.N'-Dibenzoyl-hydrazin übergeführt (C., STR.). Reagiert in Gegenwart von $NaHCO_3$ bei Zimmertemperatur mit 4 At.-Gew. Jod unter Bildung von Benzoesäure, NaI und Stickstoff; bei 0° reagieren nur 2 At.-Gew. Jod unter Bildung von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (STO., *J. pr.* [2] **66**, 338). Liefert beim Versetzen mit einer Lösung von je $^1/_2$ Mol.-Gew. NaOH und NaOCl Benzal-benzhydrazid (S. 321), wogegen sich beim Eintragen der alkal. NaOCl-Lösung in die verd.-essigsaure Benzoylhydrazinlösung Dibenzoyldiimid (S. 331) und N.N'-Dibenzoyl-hydrazin ausscheiden (DARAPSKY, *B.* **40**, 3036; *J. pr.* [2] **76**, 447, 464). Benzoylhydrazin wird durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien langsam in Benzoesäure und Hydrazin gespalten (C., STR.). Liefert bei der Einw. von verd. Alkali erst Benzal-benzhydrazid, schließlich Benzaldazin (Bd. VII, S. 225) (C., *B.* **33**, 2560). Liefert mit P_2O_5 beim Erhitzen hauptsächlich 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol neben 2.5-Diphenyl-

1.3.4-oxdiazol und 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol; beim Erhitzen auf 210° mit P_2S_5 im Vakuum entstehen N.N'-Dibenzoyl-hydrazin, 2.5-Diphenyl-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4496) und 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (STO., KIND, *J. pr.* [2] **70**, 423; vgl. STO., *J. pr.* [2] **75**, 416). Gibt mit PCl_5 neben 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot P(:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (S. 328) (STO., WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 12). Liefert mit je 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und Essigsäure Benzoesäureazid (S. 332) (C., *B.* **23**, 3029; *J. pr.* [2] **50**, 286). Löst sich in der berechneten Menge stark gekühlter Salpeterschwefelsäure unverändert auf, beim Ansteigen der Temperatur entstehen m-Nitro-benzoesäure, Benzoesäureazid und Stickoxyde (C., *J. pr.* [2] **50**, 285). Benzoylhydrazin kondensiert sich mit vielen Aldehyden und Ketonen zu Benzoylhydrazonen, so mit Acetaldehyd (STO., MÜNCH, *J. pr.* [2] **70**, 400), Aceton (C., STR., *J. pr.* [2] **50**, 305), Benzaldehyd (C., STR.), Acetophenon (C., STR.). Mit Chloralhydrat entsteht je nach den Bedingungen [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-benzhydrazid (s. u.) oder N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-N'-benzoyl-hydrazin (s. u.); entsprechende Produkte wurden mit Benzophenon erhalten (STO., MÜ., *J. pr.* [2] **70**, 394, 400 ff.). Benzoylhydrazin reagiert mit Glyoxal und mit Methylglyoxal unter Bildung der entsprechenden Bis-benzoylhydrazone (PINKUS, *B.* **31**, 34, 35). Methylglyoxal-bis-benzoylhydrazon bildet sich auch durch Einw. von Benzoylhydrazin auf Isonitrosoaceton, Acetol und auf Glycerose (Bd. I, S. 847) (PI.). Beim Kochen von Benzoylhydrazin mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Glykose und 96%igem Alkohol entsteht Glykose-benzoylhydrazon (S. 324) (WOLFF, *B.* **28**, 161). Beim Erhitzen von Glykose mit 3½ Tln. Benzoylhydrazin und sehr verd. Natronlauge auf dem Wasserbade entstehen die Bis-benzoylhydrazone des Glyoxals (S. 322) und des Methylglyoxals (S. 322) (PI.). Benzoylhydrazin löst sich in Acetanhydrid auf unter Bildung von N-Acetyl-N'-benzoyl-hydrazin (S. 324) (C., *J. pr.* [2] **50**, 280; C., STR., *J. pr.* [2] **50**, 298). Gibt beim Kochen mit Äthylbenzoat und Alkohol N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (C., *J. pr.* [2] **50**, 278; C., STR., *J. pr.* [2] **50**, 299). Liefert mit Kaliumcyanat und Essigsäure 1-Benzoyl-semicarbazid (S. 327) (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **76**, 451). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure in heißer wäßr. Lösung das Benzoylhydrazon (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2168). Beim Erhitzen von Benzoylhydrazin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Acetessigester entsteht bei 100° zunächst Acetessigester-benzoylhydrazon (S. 328) (C., *J. pr.* [2] **52**, 273; vgl. C., STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 310), das bei 130—140° in N.N'-Dibenzoylhydrazin und die Verbindung

$$\begin{array}{l} N\cdot NH\cdot C\cdot O \text{———} CO \\ CH_3\cdot C \text{———} C\cdot C(CH_3):CH \end{array}$$

(Syst. No. 4547) übergeht (BÜLOW, SCHAUB, *B.* **41**, 1946; vgl. C., STR.); diese Verbindung entsteht in besserer Ausbeute aus 1 Tl. Benzoylhydrazin und 4 Tln. Acetessigester bei 175° (BÜ., SCH.). Benzoylhydrazin gibt mit Diacetonitril (Bd. III, S. 660) Acetessigsäurenitril-benzoylhydrazon (S. 328) (v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 506). Trägt man wäßr. Diazoniumsulfatlösung in eiskalte Benzoylhydrazinlösung ein, so fällt ein unbeständiges Tetrazen $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_5$ krystallinisch aus, das teils in Phenylazid und Benzamid, teils in Benzazid und Anilin zerfällt; bei Anwendung angesäuerter Benzoylhydrazinlösung findet nur Spaltung im zweiten Sinne statt (C., *B.* **26**, 1269; *J. pr.* [2] **50**, 286). Auch mit p-Nitro-benzoldiazoniumacetat entsteht ein Tetrazen (Syst. No. 2248) (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2168).

$NaC_7H_7ON_2$. Täfelchen. Leicht löslich unter Zersetzung in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 280; C., STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 298). — $C_7H_8ON_2 + HCl$. Täfelchen. Schmilzt bei 185° unter Zersetzung (C., STR.). — $2C_7H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_2$. *B.* Erhalten aus Benzoylhydrazin, gelöst in Alkohol, und $PtCl_4$ (C., STR.). Niederschlag. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser.

Methyl-benzhydrazid, N-Methyl-N-benzoyl-hydrazin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus Methylhydrazin (Bd. IV, S. 546) in kalter 60%iger wäßr. Lösung und der berechneten Menge Benzoesäureanhydrid (MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3288). — Dickes Öl. — Zersetzt sich beim Erhitzen im luftverdünntem Raum in Methylhydrazin und N-Methyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Gibt in Alkohol oder Äther mit gelbem Quecksilberoxyd eine ölige Flüssigkeit, die die Eigenschaften eines Tetrazons zeigt.

N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-N'-benzoyl-hydrazin, Chloral-benzhydrazid $C_9H_9O_2N_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzhydrazid und Chloralhydrat oder -alkoholat in äther. Lösung bei etwa 35° (STOLLÉ, MÜNCH, *J. pr.* [2] **70**, 400). — Krystalle. F: 72°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Trichloräthyliden-benzhydrazid über.

Äthyliden-benzhydrazid, Acetaldehyd-benzoylhydrazon $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer gekühlten wäßr. Lösung von Benzhydrazid mit Acetaldehyd (ST., MÜ., *J. pr.* [2] **70**, 400). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther.

[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-benzhydrazid, Chloral-benzoylhydrazon $C_9H_7ON_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CCl_3$. *B.* Aus Benzhydrazid und Chloral, Chloralhydrat oder Chloral-

alkoholat auf dem Wasserbad (St., Mü., *J. pr.* [2] **70**, 400). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

Propyliden-benzhydrazid, Propionaldehyd-benzoylhydrazon $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzhydrazid, gelöst ins Wasser, mit Propionaldehyd (Curtius, Struve, *J. pr.* [2] **50**, 304). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$. — Wird durch Säuren und Alkalien sehr leicht zersetzt.

Isopropyliden-benzhydrazid, Aceton-benzoylhydrazon $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Auflösen von (1 Mol.-Gew.) Benzhydrazid in (1 Mol.-Gew.) Aceton (C., St., *J. pr.* [2] **50**, 305). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, schwer in Äther. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in N_2H_4, Aceton und Benzoesäure.

Benzal-benzhydrazid, Benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzhydrazid, gelöst in Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (Curtius, Struve, *J. pr.* [2] **50**, 301). Durch Einw. von verd. Alkali auf Benzhydrazid (S. 319) (C., *B.* **33**, 2560). Aus Benzaldazin (Bd. VII, S. 225) und 1,5 Tln. Benzoylchlorid durch Verreiben mit wenig Wasser bei gewöhnlicher oder bei Wasserbad-temperatur (Minunni, Carta-Satta, *G.* **29** II, 379). Neben anderen Produkten bei längerer Oxydation von β-Benzyl-hydroxylamin (Syst. No. 1934) mit Luft bei Gegenwart von Wasser (Bamberger, Szolayski, *B.* **33**, 3196). Beim Kochen von 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4027) mit alkoh. Kalilauge (Pinner, *B.* **27**, 1007; *A.* **297**, 265). — Prismen (aus Alkohol). F: 206° (P.), 204—205° (C.; B., Sz.), 202,5—203,5° (Mi., C.-S.). Mäßig löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, schwer in siedendem Benzol (B., Sz.). Wenig löslich in warmer Natronlauge (B., Sz.). — Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (C., Str.). Zerfällt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig in Benzamid und Benzylamin (C., Str.). Geht durch längere Einw. von Alkali in Benzaldazin über (C.). Liefert beim Erhitzen mit P_2S_5 im Vakuum 2.5-Diphenyl-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4496) (Stollé, Kind, *J. pr.* [2] **70**, 425). Bei der Einw. von Jod auf die Silber- oder Chlormercuriverbindung in Äther entsteht 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) (Sto., Münch, *J. pr.* [2] **70**, 414). Die Silberverbindung reagiert mit Acetylchlorid in CCl_4 unter Bildung von 3-Acetyl-2.5-diphenyl-1.3.4-oxdiazol-dihydrid-(2.3) (Syst. No. 4495), reagiert entsprechend mit Benzoylchlorid in Äther (Sto., *J. pr.* [2] **68**, 418; Sto., Mü., *J. pr.* [2] **70**, 408, 410). — Salze: Sto., Mü., *J. pr.* [2] **70**, 396. $NaC_{14}H_{11}ON_2$. Weißes Pulver. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $AgC_{14}H_{11}ON_2$. Weißes Pulver. Lichtunbeständig. — $ClHg \cdot C_{14}H_{11}ON_2$. Weißes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Alkohol.

[3-Nitro-benzal]-benzhydrazid, m-Nitro-benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Schütteln von m-Nitro-benzaldehyd mit Benzhydrazid in Wasser (Curtius, Struve, *J. pr.* [2] **50**, 303). — Prismen. F: 192°. Sehr schwer löslich, außer in kaltem Alkohol.

Methyl-benzal-benzhydrazid, Benzaldehyd-[N-methyl-N-benzoyl-hydrazon] $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-N-benzoyl-hydrazin und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (Michaelis, Hadanck, *B.* **41**, 3288). — Nadeln (aus Ligroin). F: 82°.

[Methyl-phenyl-methylen]-benzhydrazid, Acetophenon-benzoylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Acetophenon mit 1 Mol.-Gew. Benzoylhydrazin (Curtius, Struve, *J. pr.* [2] **50**, 306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, wenig in Wasser und Äther.

[4-Methyl-benzal]-benzhydrazid, p-Toluylaldehyd-benzoylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer kalten gesättigten wäßr. Benzhydrazidlösung mit 1 Mol.-Gew. p-Toluylaldehyd (Stollé, Münch, *J. pr.* [2] **70**, 397). — Nadeln. F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Äther, unlöslich in Wasser. — Die Silberverbindung reagiert mit Jod in Äther unter Bildung von 2-Phenyl-5-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496). — $AgC_{15}H_{13}ON_2$. Weißes, ziemlich lichtbeständiges Pulver. Zersetzt sich bei ca. 180°.

[β-Phenyl-propyliden]-benzhydrazid, Hydratropaaldehyd-benzoylhydrazon $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydratropaaldehyd und Benzhydrazid in alkoh.-wäßr. Lösung (Klages, *B.* **38**, 1971). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°. Schwer löslich in Ligroin, Äther.

Cinnamal-benzhydrazid, Zimtaldehyd-benzoylhydrazon $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Zimtaldehyd mit Benzhydrazid und Wasser (Curtius, Struve, *J. pr.* [2] **50**, 303). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 193°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform.

[Methyl-styryl-methylen]-benzhydrazid, Benzalaceton-benzoylhydrazon $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Benzalaceton mit 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid (C., STR., *J. pr.* [2] **50**, 306). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 157°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser.

N-[α-Oxy-benzhydryl]-N'-benzoyl-hydrazin $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzhydrazid mit 1 Mol.-Gew. Benzophenon auf 120° (STOLLÉ, MÜNCH, *J. pr.* [2] **70**, 401). — Nadeln. F: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[Diphenyl-methylen]-benzhydrazid, Benzophenon-benzoylhydrazon $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzophenonhydrazon (Bd. VII, S. 417) mit Benzoesäureanhydrid (CURTIUS, RAUTERBERG, *J. pr.* [2] **44**, 198). Bei 8-stdg. Erhitzen von 13,6 g Benzhydrazid mit 18,2 g Benzophenon im Einschmelzrohr auf 120° (STOLLÉ, MÜNCH, *J. pr.* [2] **70**, 402). — Prismen (aus Alkohol). F: 116,5° (C., R.; STO., M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (C., R.). — Die Quecksilberverbindung des Benzophenon-benzoylhydrazons reagiert mit Jod in Äther unter Bildung von Diphenylketazin $[(C_6H_5)_2C:N-]_2$ und 2.2.5-Triphenyl-3-benzoyl-1.3.4-oxdiazol-dihydrid-(2.3) $C_6H_5\cdot C{\overset{N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)}{\underset{O}{\ll}}}C(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 4499), das auch durch Einw. von Benzoylchlorid in Äther auf die Silberverbindung entsteht (STO., *J. pr.* [2] **68**, 418; STO., M.). — $AgC_{20}H_{15}ON_2$ (STO., M.). — $Hg(C_{20}H_{15}ON_2)_2$. Nadeln (aus CCl_4). F: 241° (STO., M.).

[β.β-Diphenyl-äthyliden]-benzhydrazid, Diphenylacetaldehyd-benzoylhydrazon $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzhydrazid und Diphenylacetaldehyd (KLAGES, KESSLER, *B.* **39**, 1756). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

Glyoxal-bis-benzoylhydrazon $C_{16}H_{14}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH-]_2$. *B.* Aus Glyoxal und Benzhydrazid (PINKUS, *B.* **31**, 34; v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 668). Bei der Einw. von Benzhydrazid auf Glykose in Gegenwart sehr verd. Natronlauge, neben Methylglyoxal-bis-benzoylhydrazon (PI.). — Mikroskopische Nädelchen. Zersetzt sich gegen 380° (PI.). In organischen Mitteln nur spurenweise löslich (PI.; v. PE., B.). Leicht löslich in verd. alkoh. Natronlauge (v. PE., B.). — Durch Einw. von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung entsteht 2-Benzamino-1.2.3-triazol $\begin{matrix}HC:N\\ |\\ HC:N\end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3798) (v. PE., B.). Die Quecksilberverbindung reagiert mit Jod in Äther unter Bildung von 5.5'-Diphenyl-bis-[1.3.4-oxdiazolyl-(2)] $\left[C_6H_5\cdot C{\overset{N\cdot N}{\underset{O}{\ll}}}C-\right]_2$ (Syst. No. 4707) (STOLLÉ, MÜNCH, *J. pr.* [2] **70**, 421). — Salze: STO., M., *J. pr.* [2] **70**, 404. $Na_2C_{16}H_{12}O_2N_4 + C_2H_5\cdot OH$. Orangegelbe Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_2N_4$. Dunkelgrüngelber Niederschlag. — $HgC_{16}H_{12}O_2N_4 + 2\,C_2H_5\cdot OH$. Orangefarbener Niederschlag.

Methylglyoxal-bis-benzoylhydrazon $C_{17}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylglyoxal und Benzhydrazid (PINKUS, *B.* **31**, 35). Aus Isonitrosoaceton und Benzhydrazid (P.). Aus Acetol (Bd. I, S. 821) und Benzhydrazid (P.). Aus Glycerose (Bd. I, S. 847) und Benzhydrazid (P.). Beim Erwärmen von Glykose mit Benzhydrazid und sehr verd. Natronlauge, neben Glyoxal-bis-benzoylhydrazon (P.). — Lanzettförmige Blättchen (aus Alkohol). F: 251—252° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in ca. 400 Tln. siedendem Alkohol oder 800 Tln. siedendem Aceton; in verd. Natronlauge mit gelber Farbe leicht löslich. — Geht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon (Syst. No. 1966) über.

Diacetyl-mono-benzoylhydrazon $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetyl und Benzhydrazid in Wasser (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 663). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt unscharf gegen 167°, wird erst bei 185° vollständig klar. Schwer löslich in organischen Mitteln. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Die farblose Lösung in H_2SO_4 gibt weder mit Dichromat noch mit $FeCl_3$ Färbungen. Geht beim Umlösen aus heißem Eisessig in das Diacetyl-bis-benzoylhydrazon über.

Diacetyl-oxim-benzoylhydrazon $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Diacetylmonoxim und Benzhydrazid (v. P., B., *B.* **42**, 673). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 195°. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Die Chloroformlösung wird durch PCl_3 rot gefärbt.

Diacetyl-bis-benzoylhydrazon $C_{18}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzhydrazid und Diacetyl in Alkohol im Druckrohr auf 100° (v. P., B., *B.* **42**, 663). Durch Umlösen von Diacetyl-mono-benzoylhydrazon (s. o.) aus heißem Eisessig (v. P., B., *B.* **42**, 663). — Blättchen (aus Eisessig). F: 286,5° (Zers.). (v. P., B., *B.* **42**, 663; vgl. v. P., B., *B.* **33**, 645). Leicht löslich in alkoh.-wäßr. Alkali mit intensiv gelber

Farbe (v. P., B., *B.* 42, 663). Liefert durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkal.-alkoh. Lösung 5.6-Dimethyl-2.3-dibenzoyl-1.2.3.4-tetrazin-dihydrid-(2.3) $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N{-}N\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot C{=}N{-}N\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 4013).

Benzochinon-(1.4)-mono-benzoylhydrazon bezw. **4-Benzoylazo-phenol** $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1,08 g Chinon und 1,73 g salzsaurem Benzhydrazid in Wasser (Borsche, Ockinga, *A.* 340, 98). — Braune Kryställchen. F: 143—144° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Benzol. — Wird von Natronlauge unter Bildung von Phenol zersetzt. Phenylhydrazin reduziert zur Hydrazoverbindung (Syst. No. 2078).

Benzochinon-(1.4)-oxim-benzoylhydrazon $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$. *B.* Aus 6 g Chinonoxim (Bd. VII, S. 622) in 150 ccm Alkohol, 600 ccm Wasser und 10 g salzsaurem Benzhydrazid bei Zimmertemperatur (B., *A.* 343, 186). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 209—210° (Zers.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Alkali, schwer löslich in Benzol, Chloroform, unlöslich in Äther. — Sehr widerstandsfähig gegen Alkalien. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Benzoesäure und p-Amino-phenol, mit Salpetersäure Nitrobenzol, mit verd. Schwefelsäure Benzoesäure und Phenol.

Benzochinon-(1.4)-benzoyloxim-benzoylhydrazon $C_{20}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzoat des Benzochinon-(1.4)-monoxims (S. 292) und salzsaurem Benzhydrazid in verd. Alkohol oder aus Chinon-oxim-benzoylhydrazon (s. o.) und Benzoylchlorid in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat (B., *A.* 343, 188). — Gelbes Krystallpulver. F: 196—198° (Zers.). Unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in alkoh. Kalilauge und Eisessig.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-benzoylhydrazon-(4) bezw. **2.6-Dibrom-4-benzoylazo-phenol** $C_{13}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_2Br_2:O$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 2,26 g Benzochinon-(1.4)-mono-benzoylhydrazon (s. o.) in 100 ccm Eisessig mit 3 g Natriumacetat und 3,2 g Brom (B., Ockinga, *A.* 340, 102). — Orangerote Nädelchen (aus Alkohol). F: 205°. — Wird von Lauge unter Bildung von 2.6-Dibrom-phenol zersetzt.

Toluchinon-benzoylhydrazon-(4) bezw. **4-Benzoylazo-o-kresol** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:)^4C_6H_3(CH_3)^2(:O)^1$ bezw. $(C_6H_5\cdot CO\cdot N:N)^4C_6H_3(CH_3)^2(OH)^1$. *B.* Aus 4 g Toluchinon und 5,6 g salzsaurem Benzhydrazid in verd. Alkohol (B., O., *A.* 340, 103). — Hellbraune Nädelchen (aus Aceton). F: 172—174° (Zers.). — Zersetzt sich mit Lauge unter Bildung von o-Kresol.

Toluchinon-oxim-(1)-benzoylhydrazon-(4) $C_{14}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:)^4C_6H_3(CH_3)^2(:N\cdot OH)^1$. *B.* Aus 4-Nitroso-m-kresol (OH = 1) (Bd. VII, S. 648) und salzsaurem Benzhydrazid in Wasser (B., *A.* 343, 189). — Gelblichbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200—202°.

6-Brom-toluchinon-benzoylhydrazon-(4) bezw. **6-Brom-4-benzoylazo-o-kresol** $C_{14}H_{11}O_2N_2Br = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:)^4C_6H_2(Br)^6(CH_3)^2(:O)^1$ bezw. $(C_6H_5\cdot CO\cdot N:N)^4C_6H_2(Br)^6(CH_3)^2(OH)^1$. *B.* Aus Toluchinon-benzoylhydrazon-(4) (s. o.) in Eisessig mit Natriumacetat und 0,8 g Brom oder aus 6-Brom-toluchinon (Bd. VII, S. 652) und salzsaurem Benzhydrazid (B., Ockinga, *A.* 340, 106). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 209°.

Thymochinon-benzoylhydrazon-(1) bezw. **4-Benzoylazo-thymol** $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:)^1C_6H_2(CH_3)^2[CH(CH_3)_2]^5(:O)^4$ bezw. $(C_6H_5\cdot CO\cdot N:N)^4C_6H_2(CH_3)^3[CH(CH_3)_2]^6(OH)^1$. *B.* Aus 1,64 g Thymochinon und 1,8 g salzsaurem Benzhydrazid in verd. Alkohol (B., O., *A.* 340, 107). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 165—167°.

Thymochinon-benzoyloxim-(1)-benzoylhydrazon-(4) $C_{24}H_{23}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:)^4C_6H_2(CH_3)^2[CH(CH_3)_2]^5(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)^1$. *B.* Aus dem Benzoat des Thymochinon-oxims-(1) (S. 293) und salzsaurem Benzhydrazid in Alkohol bei 100° (B., *A.* 343, 190). — Gelblichweiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 236°.

3-Brom-thymochinon-benzoylhydrazon-(1) bezw. **2-Brom-4-benzoylazo-thymol** $C_{17}H_{17}O_2N_2Br = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:)^1C_6H(Br)^3(CH_3)^2[CH(CH_3)_2]^5(:O)^4$ bezw. $(C_6H_5\cdot CO\cdot N:N)^4C_6H(Br)^2(CH_3)^3[CH(CH_3)_2]^6(OH)^1$. *B.* Aus Thymochinon-benzoylhydrazon-(1) (s. o.) und Brom in Eisessig oder aus 3-Brom-thymochinon (Bd. VII, S. 666) und Benzhydrazid in verd. Alkohol (B., Ockinga, *A.* 340, 108). — Hellgelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 209°.

Naphthochinon-(1.2)-benzoylhydrazon-(2) bezw. **2-Benzoylazo-naphthol-(1)** $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{10}H_6:O$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthochinon und salzsaurem Benzhydrazid (B., O., *A.* 340, 109). — Dunkelrote Kryställchen (aus siedendem Alkohol). F: 180—182°. — Wird von Lauge unter Bildung von α-Naphthol zersetzt.

Naphthochinon-(1.4)-monobenzoylhydrazon bezw. **4-Benzoylazo-naphthol-(1)** $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{10}H_6:O$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 1,58 g

α-Naphthochinon und 1,72 g salzsaurem Benzhydrazid in verd. Alkohol (B., O., *A.* **340**, 108). — Eigelbe Nädelchen (aus Aceton). F: 220°.

Naphthochinon-(1.4)-benzoyloxim-benzoylhydrazon $C_{24}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzoat des α-Naphthochinonmonoxims und salzsaurem Benzhydrazid (B., *A.* **343**, 190). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 207—208°. Unlöslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig.

Benzil-bis-benzoylhydrazon $C_{28}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)-]_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von Benzil und Benzhydrazid auf 120° (CURTIUS, STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 308). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 206°; leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Wasser und Äther (C., STR.). — Salze: STOLLÉ, MÜNCH, *J. pr.* [2] **70**, 405. $NaC_{28}H_{21}O_2N_4$. Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser. — $Na_2C_{28}H_{20}O_2N_4 + 2C_2H_5\cdot OH$. Gelbe Krystalle. — $AgC_{28}H_{21}O_2N_4$. — $Ag_2C_{28}H_{20}O_2N_4$. — $(ClHg)_2C_{28}H_{20}O_2N_4$. Krystallinisches Pulver.

[2-Oxy-benzal]-benzhydrazid, Salicylaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzhydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 301, 302). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform.

[4-Oxy-benzal]-benzhydrazid, p-Oxy-benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzhydrazid und p-Oxy-benzaldehyd in Wasser (C., STR., *J. pr.* [2] **50**, 301, 303). — Nadeln. F: 233°.

Methyl-anisal-benzhydrazid, Anisaldehyd-[N-methyl-N-benzoyl-hydrazon] $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N-benzoyl-hydrazin (S. 320) und Anisaldehyd in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3288). — Nädelchen. F: 115°.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-benzhydrazid, Vanillin-benzoylhydrazon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillin und Benzoylhydrazin in warmer wäßr. Lösung (HANUŠ, *C.* **1900 II**, 692). — Weiße Nadeln. F: 124,5°. Sehr leicht löslich außer in Petroläther.

l-Arabinose-benzoylhydrazon $C_{12}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Arabinose mit 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid in 96%igem Alkohol (SUBASCHOW, *C.* **1896 II**, 134). — Weiße Platten (aus Alkohol). F: 184° (Zers.) (S.), 211—212° (DAVIDIS, *B.* **29**, 2311). Sehr wenig löslich in 96%igem Alkohol, leicht in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung (S.).

d-Glykose-benzoylhydrazon $C_{13}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen von Glykose mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid und 96%igem Alkohol (WOLFF, *B.* **28**, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172° (Zers.) (W.), 195—196° (DAVIDIS, *B.* **29**, 2311). Unlöslich in Äther; linksdrehend (W.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in Benzhydrazid und Glykose (W.).

Acetyl-benzhydrazid, N-Acetyl-N'-benzoyl-hydrazin $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von Benzhydrazid in Essigsäureanhydrid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 280; C., STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 298). Bei der Einw. von kalter Salzsäure auf 2.5-Diphenyl-3-acetyl-1.3.4-oxdiazol-dihydrid-(2.3) $\underline{O\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:C}\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4495) (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **68**, 419; STO., MÜNCH, *J. pr.* [2] **70**, 411). — Blätter (aus Wasser). F: 170° (C., STR.; STO., M.). Schwer löslich in $CHCl_3$ und Äther (C., STR.). — Wird beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure in Essigsäure und Benzhydrazid zerlegt (STO., M.).

Trichloracetyl-benzhydrazid, N-Trichloracetyl-N'-benzoyl-hydrazin $C_9H_7O_2N_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus Benzhydrazid und Trichloracetylchlorid in Chloroform (L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, *B.* **40**, 1739). — Blättchen (aus Chloroform). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich in Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser.

Dibenzoyl-äthylazaurolsäure $C_{18}H_{16}O_4N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N:C(CH_3)\cdot NO \end{matrix}$. *B.* Aus Äthylazaurolsäure (Bd. II, S. 192) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Soda (WIELAND, *A.* **353**, 85). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 210° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Palmitoyl-benzhydrazid, N-Palmitoyl-N'-benzoyl-hydrazin $C_{23}H_{38}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitinsäurehydrazid (Bd. II, S. 375) durch Benzoylchlorid in der Wärme (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 427). — Nädelchen (aus Alkohol). Erweicht bei 100°, schmilzt bei 108°. In Alkohol und Äther löslich.

N.N'-Dibenzoyl-hydrazin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäureanhydrid in Alkohol oder Äther und Hydrazinhydratlösung (AUTENRIETH, SPIESS,

B. **34**, 189). Neben N_2, NH_3 und etwas N_2H_4 durch Erhitzen von Benzhydrazid auf 180° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 281; CU., STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 299). Durch 24-stdg. Kochen von Benzhydrazid, gelöst in wenig Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureäthylester (CU., *J. pr.* [2] **50**, 278; CU., STR., *J. pr.* [2] **50**, 299). Aus Benzhydrazid, gelöst in Alkohol, und HgO (CU., STR., *J. pr.* [2] **50**, 300). Durch Einw. von 2 At.-Gew. Jod auf Benzhydrazid in alkoh. Lösung (CU., *J. pr.* [2] **50**, 281; CU., STR., *J. pr.* [2] **50**, 300) oder bei 0° in Gegenwart von Wasser und $NaHCO_3$ (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **66**, 338). Durch Einw. von NaOCl auf Benzhydrazid in neutraler Lösung, neben Dibenzoyl-diimid (S. 331) (DARAPSKY, *B.* **40**, 3037; *J. pr.* [2] **76**, 466). Durch Erhitzen eines Gemisches von 4 g Furfuraldazin $[-N:CH\cdot C_4H_3O]_2$ und 8 g Benzoylchlorid im siedenden Wasserbade und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 469). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1.2.4-Triazol (Syst. No. 3798) mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (HELLER, *B.* **40**, 118). Aus 4-Amino-1.2.4-triazol (Syst. No. 3798) durch Behandlung mit Benzoylchlorid und konz. Natronlauge, neben Ameisensäure (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 85). Durch Erhitzen von Tetrazol (Syst. No. 4013) mit Benzoylchlorid (HELLER). Bei gelindem Erwärmen von Benzazid (S. 332) mit Zinkstaub und sehr verd. Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 219). Neben anderen Produkten bei längerer Oxydation von β-Benzyl-hydroxylamin mit Luft in Gegenwart von Wasser (BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* **33**, 3199). — *Darst.* Hydrazinsulfat, gelöst in Kalilauge, wird mit Benzoylchlorid geschüttelt (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 327; STO., BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 268; MOHR, *J. pr.* [2] **70**, 281).

Dibenzoylhydrazin scheint dimorph zu sein: kommt aus heißem Alkohol oder Eisessig in charakteristischen, schwammig verfilzten, sehr feinen Nädelchen von paralleler Auslöschung heraus; bisweilen entstehen aber daneben Prismen mit schiefer Auslöschung [monoklin prismatisch (GOLDSCHMIDT, *J. pr.* [2] 70, 304; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 225, 245)], die allein aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes durch allmähliche Einw. CO_2-haltiger Luft entstehen (MOHR, *J. pr.* [2] **70**, 303). Beide Formen schmelzen bei 237—239° (unkorr.) (MOHR, *J. pr.* [2] **70**, 305). F: 237° (BAM., SZ.; HELLER), 238° (HA., SI.; PE.), 241° (korr.) (CURTISS, KOCH, BARTELLS, *Am. Soc.* 31, 420). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (CURTIUS, STR., *J. pr.* [2] **50**, 299). Löst sich bei 25° in 160 Tln. absol. Alkohol (MOHR, *J. pr.* [2] **70**, 282); in etwa 1000 Tln. heißem Wasser, leichter in Sodalösung (STO., BE., *J. pr.* [2] **70**, 269). Dibenzoylhydrazin löst sich wenig in kalten Mineralsäuren, aber leicht in verd. Ätzalkalien unter Salzbildung und Gelbfärbung (CURTIUS, STR., *J. pr.* [2] **50**, 300; STO., BE., *J. pr.* [2] **70**, 269).

N.N'-Dibenzoyl-hydrazin wird durch Erhitzen auf 250—300° in 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 328; STO., *J. pr.* [2] **69**, 155) und wenig 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (PE.) verwandelt. Wird in Gegenwart von überschüssigem Alkali durch Chlorkalk, Hypobromit, Jodjodkalium, Ferricyankalium oder Kaliumpermangnat zu Stickstoff und Benzoesäure oxydiert; wendet man nur soviel Natronlauge an, daß während der Oxydation die Alkalität verschwindet, so läßt sich außerdem Dibenzoyl-diimid (S. 331) isolieren (MOHR, *J. pr.* [2] **70**, 282, 289). Bei der Einw. äther. Jodlösung auf Dibenzoylhydrazinsilber entsteht Dibenzoyl-diimid (STO., BE., *B.* **33**, 1770; *J. pr.* [2] **70**, 272). Dibenzoylhydrazin wird beim Kochen mit viel verd. Schwefelsäure in Hydrazin und Benzoesäure zerlegt (CURTIUS, STR., *J. pr.* [2] **50**, 300; BAM., SZ., *B.* **33**, 3199). Beim Erwärmen mit 2½—4 Tln. PCl_5 auf 110—140° entsteht Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin $[C_6H_5\cdot CCl:N-]_2$ (S. 330) und daneben 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (STO., *J. pr.* [2] **73**, 278; STO., THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 288; STO., *J. pr.* [2] 75, 424). Bei der Einw. von $POCl_3$ entsteht lediglich 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (STO., TH.). Dibenzoylhydrazin liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid im Vakuum auf 250° 2.5-Diphenyl-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4496) (STO., *B.* **32**, 798; *J. pr.* [2] **69**, 158). Gibt beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 300° 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (STO., *B.* **32**, 798; *J. pr.* [2] **69**, 160).

Salze: STO., BE., *B.* **33**, 1769; *J. pr.* [2] **70**, 269. $NaC_{14}H_{11}O_2N_2$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung; wird in feuchtem Zustande von CO_2 zersetzt. — $KC_{14}H_{11}O_2N_2$. Flache Nädelchen (aus Alkohol). — $AgC_{14}H_{11}O_2N_2$. Gelbliches, lichtbeständiges Pulver. Unlöslich in Alkohol und Wasser. Gibt beim Erhitzen 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol. — $HgC_{14}H_{10}O_2N_2$. Weißer Niederschlag. — $ClHg\cdot C_{14}H_{11}O_2N_2$. Weißer Niederschlag. — $Pb(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$. Weißer Niederschlag. — $HO\cdot Pb\cdot C_{14}H_{11}O_2N_2$ oder $PbC_{14}H_{10}O_2N_2$ (?). Gelb.

N-Methyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylhydrazin in konz. wäßr. Lösung und Benzoesäureanhydrid im Überschuß (MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3289). Aus schwefelsaurem Methylhydrazin mit Benzoylchlorid und Sodalösung (BRÜNING, *A.* **253**, 12). — Feine Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 143° (B.), 145° (M., H.). Leicht löslich in Alkohol und in verd. Alkalien, schwerer in Wasser, kaum in Äther (B.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-hydrazin und Benzoylchlorid nach der Methode von SCHOTTEN-BAUMANN (KNORR, KÖHLER, *B.* **39**, 3264). — Tafelförmige Prismen (aus Alkohol). F: 85°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

N-Äthyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Hydrazin in wäßr. Lösung mit äthylschwefelsauren Salzen, entfernt unverändertes Hydrazin durch Ausschütteln mit Benzaldehyd, dampft mit Salzsäure ein und behandelt mit Benzoylchlorid und Soda (STOLLÉ, *B.* **34**, 3268). Beim Erhitzen von Dibenzoylhydrazinnatrium mit Äthylbromid im geschlossenen Rohr auf 130°, neben 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (STOLLÉ, BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 278). — Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser (aus Alkohol durch Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 100°, wasserfrei bei 133°; ziemlich schwer löslich in Äther und Wasser, leicht in Alkohol (ST., B.).

N-Propyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Propylhydrazin (Bd. IV, S. 552) durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (STOLLÉ, BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 280; vgl. ST., *B.* **34**, 3268). Aus Propylbromid und Dibenzoylhydrazinnatrium im geschlossenen Rohr bei 140° (ST., B.). — Flache Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 131°; leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Wasser (ST., B.).

N-Isobutyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrazin durch sukzessive Behandlung mit isobutylschwefelsaurem Salz und mit Benzoylchlorid, analog der Äthylverbindung (s. o.) (ST., *B.* **34**, 3268). — F: 167°. Schwer löslich in Äther.

N-Isoamyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrazin durch sukzessive Behandlung mit isoamylschwefelsaurem Salz und mit Benzoylchlorid, analog der Äthylverbindung (ST., *B.* **34**, 3269). — F: 133°. Etwas löslich in Äther.

N-Acetalyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin, Dibenzoylhydrazino-acetal $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N[CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2] \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrazinoacetal mit Benzoylchlorid und Natronlauge (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 183). — Krystallmasse. F: 125°. Äußerst leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser.

N-Acetyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetylchlorid und Dibenzoylhydrazinnatrium in Äther (STOLLÉ, BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 275). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol. — Alkalien spalten die Acetylgruppe ab.

Tribenzoylhydrazin $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Dibenzoylhydrazin in Gegenwart von Pyridin (ST., WEINDEL, *J. pr.* [2] **69**, 156). Beim Kochen von Dibenzoylhydrazinnatrium mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Äther oder CCl_4 (ST., BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 274). Neben anderen Produkten aus Dibenzoyl-diimid (S. 331) und Wasser bei 100° (MOHR, *J. pr.* [2] **70**, 295), 60° (ST., B.). — Prismen (aus heißem Alkohol durch wenig heißes Wasser). Schmilzt bei 212° bei sehr schnellem Erhitzen (ST., *J. pr.* [2] **69**, 157; ST., B., *J. pr.* [2] **70**, 274 Anm. 1), bei langsamem Erhitzen schon bei 198° (ST., W.; M.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol (ST., B.). — Zerfällt bei 200° in Benzoesäure und 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (ST., W.). Gibt mit Alkalien sowie alkoh. Natriumäthylat die Salze des N.N'-Dibenzoyl-hydrazins unter Abspaltung von Benzoesäure (ST., B.).

Tetrabenzoylhydrazin $C_{28}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot CO)_2N \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-hydrazin in Pyridin durch überschüssiges Benzoylchlorid auf dem Wasserbade, neben Benzoesäureanhydrid (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 620; WEINDEL, Inaug.-Dissert. [Heidelberg 1904], S. 39; STOLLÉ, BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 275 Anm.). — Prismen (aus Eisessig). F: ca. 220° (W.; ST., B.), 238° (F.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig (F.); kaum löslich in Äther und kaltem Alkohol (W.). Ziemlich beständig gegen Alkalien (F.). — Zerfällt beim Erhitzen in Benzoesäureanhydrid und 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (W.; ST., B.).

ω.ω'-Dibenzoyl-oxalsäuredihydrazid $C_{16}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxalhydrazid und Benzoylchlorid mittels Natronlauge (STOLLÉ, KIND, *J. pr.* [2] **70**, 430). — Krystallisiert aus 95%igem Alkohol oder etwas Wasser enthaltendem Eisessig in Nadeln mit 2 Mol. Wasser; verliert das Krystallwasser bei 150° und nimmt es bei längerem Stehen an der Luft wieder auf (ST., K.). F: 278° (ST., K.). — Beim Erhitzen mit P_2S_5 im Vakuum entsteht 5.5'-Diphenyl-bis-[1.3.4-thiodiazolyl-(2)] $\left[C_6H_5 \cdot C{\lessgtr}^{N \cdot N}_{S}{>}C-\right]_2$ (Syst. No. 4707) (ST., K.). Beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht entsprechend 5.5'-Diphenyl-bis-[1.3.4-oxdiazolyl-(2)] (Syst. No. 4707) (ST., MÜNCH, *J. pr.* [2] **70**, 422).

Tetrabenzoyl-sebacinsäuredihydrazid $C_{38}H_{38}O_6N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $(C_6H_5\cdot CO)_2N\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Sebacinsäuredihydrazid (Bd. II, S. 720) durch Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 219). — Krystalle (aus Eisessig). F: 250°. Löslich in Wasser und heißem Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

N-Benzoyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1-Benzoyl-semicarbazid $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Semicarbazid mit Benzoesäureanhydrid (WIDMAN, CLEVE, *B.* **31**, 381). Aus 68 g Benzhydrazid in 40 g Eisessig und 200 ccm Wasser mit 45 g Kaliumcyanat in 100 ccm Wasser unter Kühlung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **76**, 451). — Krystalle (aus Wasser), Tafeln (aus Äther + Alkohol). F: 220° bis 222° (D.), 225° (W., C.). Schwer löslich in kaltem Wasser (D.). Leicht löslich in verd. Natronlauge (D.). — Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 180° nicht verändert (W., C.).

N-Benzoyl-hydrazin-N'-thiocarbonsäure-methylamid, 4-Methyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid $C_9H_{11}ON_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 72) und Benzoylchlorid in Chloroform (JOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 667). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. — Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 4-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (Syst. No. 3876).

N-Benzoyl-hydrazin-N'-thiocarbonsäure-allylamid, 4-Allyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid $C_{11}H_{13}ON_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Allylthiosemicarbazid (Bd. IV, S. 214) und Benzoylchlorid in Chloroform (PULVERMACHER, HEMPEL, *B.* **27**, 629). — Nadeln (aus Wasser). F: 171°. — Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht 5-Allylimino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol-dihydrid $C_6H_5\cdot C\langle {N\cdot NH \atop S} \rangle C:N\cdot C_3H_5$ (Syst. No. 4548).

N.N'-Dibenzoyl-hydrazin-N-carbonsäureäthylester $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-hydrazin-silber und überschüssigem Chlorameisensäureester in Äther (STOLLÉ, BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 276). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, schwer in Wasser.

N.N'-Dibenzoyl-hydrazin-N-essigsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters mit alkoh. Natriumäthylat (ST., B., *J. pr.* [2] **70**, 277). — Flache Prismen (aus viel Wasser). Schmilzt bei 195° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser und Äther. — $AgC_{16}H_{13}O_4N_2$. Weißer Niederschlag.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. ST., B., *J. pr.* [2] **70**, 266. — *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-hydrazin-natrium und Chloressigester im geschlossenen Rohr bei 130° (ST., B., *J. pr.* [2] **70**, 277). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Hydrazinoessigester (Bd. IV, S. 556) in Gegenwart von verd. Kalilauge (TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (T., H.), 112—113° (ST., B.). Sehr leicht löslich in Alkohol (ST., B.), ziemlich leicht in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (T., H.). — Indifferent gegen FEHLINGsche Lösung (T., H.). Aus der durch Erwärmen mit Alkalien erhaltenen Lösung fällen Säuren die freie Säure als nicht krystallisierende Masse (T., H.).

1-Benzoyl-semicarbazid-[α-propionsäure]-(1) $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eindampfen des Äthylesters (s. u.) mit wäßr. Natriumdicarbonatlösung (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1524). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser oder Essigester). F: 186° (Zers.). — Wird von 10%iger Kalilauge bei 50° in 3-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-[α-propionsäure]-(2) (Syst. No. 3876) umgewandelt. — $NaC_{11}H_{12}O_4N_3$. Sehr hygroskopisch. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen.

Äthylester $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen äquimolekularer Mengen α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 557), Benzoylchlorid und $NaHCO_3$ in Benzol (B., A., *B.* **33**, 1523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°; unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich (B., A.). — Mit konz. alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht 3.5-Dioxo-6-methyl-1-benzoyl-1.2.4-triazin-hexahydrid (Syst. No. 3888) (B., *Am.* **28**, 400). — $Ag_2C_{13}H_{15}O_4N_3$. Unlöslicher Niederschlag (B., A.).

Nitril $C_{11}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen des α-Semicarbazino-propionitrils (Bd. IV, S. 558) mit Benzoylchlorid (B., A., *B.* **33**, 1524). — Krystalle (aus Wasser oder Essigester). F: ca. 185° (Zers.).

Brenztraubensäure-benzoylhydrazon $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen von verd. Brenztraubensäure mit der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2168). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus kochendem Wasser). F: 112°. Schmilzt wasserfrei bei 155°. — Mit p-Nitro-benzoldiazoniumacetat entsteht die Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2248).

Brenztraubensäureäthylester-benzoylhydrazon $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen von Brenztraubensäureester mit 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid (CURTIUS, STRUVE, *J. pr.* [2] **50**, 308). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Wasser und Äther.

Acetessigsäureäthylester-benzoylhydrazon $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 100° von Benzhydrazid mit wenig mehr als 1 Mol.-Gew. Acetessigester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 273). — Schmilzt gegen 60°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser. — Zerfällt mit Säuren oder Alkalien bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, in Benzhydrazid und Acetessigester.

Acetessigsäurenitril-benzoylhydrazon $C_{11}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Benzoylhydrazin und Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in Wasser (E. v. MEYER, *C.* **1908 II**, 593; *J. pr.* [2] **78**, 506). — Blättchen (aus Wasser). F: 90°.

Mucobromsäure-benzoylhydrazon $C_{11}H_8O_3N_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) und Benzhydrazid in siedendem Alkohol (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1015). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 140—141°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, sehr wenig in Benzol.

Isonitrosoacetessigsäureäthylester-benzoylhydrazon $C_{13}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Isonitroso-acetessigester (Bd. III, S. 744) und Benzoylhydrazin in Gegenwart von Wasser bei 50° (BÜLOW, SCHAUB, *B.* **41**, 2182). — Krystalle (aus siedendem Methylalkohol oder Alkohol). Beginnt bei 164° zu sintern, zersetzt sich bei 173°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol und Ligroin, sehr wenig in Wasser. — Wird beim Erwärmen mit 5%igem Ammoniak oder durch kalte konz. Schwefelsäure sowie beim Kochen mit Alkohol in Benzoesäure und 4-Oximino-3-methylpyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) gespalten.

Benzoylhydrazon der β-Brom-α-phenoxy-β-formyl-acrylsäure, Mucophenoxybromsäure-benzoylhydrazon $C_{17}H_{13}O_4N_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CBr:C(CO_2H)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mucophenoxybromsäure (Bd. VI, S. 171) und Benzhydrazid in siedendem Alkohol (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1016). — Mikroskopische flache Prismen (aus Aceton). F: 146° (Zers.). Fast unlöslich, außer in Aceton, Chloroform.

Benzaminoacetyl-benzhydrazid, N-Benzoyl-N'-hippuryl-hydrazin $C_{16}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glycinhydrazid (Bd. IV, S. 344) und Benzoylchlorid in Chloroform oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von $NaHCO_3$ (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 106). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 213°. In der Wärme leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

[α-Benzamino-propionyl]-benzhydrazid, N-Benzoyl-N'-[N-benzoyl-dl-alanyl]-hydrazin $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Benzoyl-dl-alanin-hydrazid (S. 250) mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (C., v. D. LINDEN, *J. pr.* [2] **70**, 144). — Nädelchen (aus heißem verd. Alkohol). F: 180—184°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Hippuryl-dl-asparaginsäure-bis-benzoylhydrazid $C_{27}H_{25}O_6N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hippuryl-dl-asparaginsäure-dihydrazid (S. 244) in schwach alkal. Lösung und Benzoylchlorid TH. CURTIUS, H. CURTIUS, *J. pr.* [2] **70**, 176). — Flocken. F: 228°. Leicht löslich in überschüssigen Alkalien, schwer in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Verbindung $C_{21}H_{19}O_3N_6P = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot P(:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von PCl_5 auf Benzhydrazid (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 12). — Krystalle (aus Alkohol). F: etwa 220°.

Benzhydrazid-imid bezw. **Benzamid-hydrazon** $C_7H_9N_3 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot NH_2$, **Benzamidrazon**[1]), **Benzenylamidrazon**[1]), von PINNER „Benzenylhydrazidin" genannt. *B.* Ist das erste Produkt der Einw. von Hydrazinhydrat auf Benziminoäthyläther (S. 271) (PINNER, *B.* **27**, 985; *A.* **297**, 223). — *Darst.* Man trägt 1½ Mol.-Gew. Hydrazinsulfat in 4 Mol.-Gew. 33%ige Kalilauge ein, Erhitzung über 80° vermeidend, versetzt die erkaltete Flüssigkeit allmählich unter Schütteln mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Benziminoäthyläther, fügt unter Schütteln Alkohol hinzu, bis der ölig ausgeschiedene Imino-

[1]) Zur Bezeichnung Benzamidrazon (Benzenylamidrazon) vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. der Org. Chemie, Bd. II, Teil I [Leipzig 1902], S. 315. Als Benzenylhydrazidin würde nach PINNER (vgl. *A.* **297**, 221, 242) sowohl die Verbindung $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH_2$ als auch die Verbindung $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot NH\cdot NH_2$ zu bezeichnen sein. Es erscheint jedoch zweckmäßiger, die beiden Verbindungen als Benzamidrazon und Benzhydrazidin (vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 4) zu unterscheiden.

äther sich gelöst hat und läßt 2 Tage stehen. Alsdann wird der aus Nebenprodukten und anorganischen Salzen bestehende Niederschlag abgesaugt und mit verd. Alkohol gewaschen; die Mutterlauge verdünnt man mit Wasser, schüttelt wiederholt mit Äther aus und entzieht dem Äther durch Salzsäure das Benzamidrazon (P., *A.* **297**, 240). — In reinem Zustand nicht isoliert. Wird aus der konz. Lösung des salzsauren Salzes durch überschüssige Kalilauge teilweise als Öl abgeschieden, das sich bald unter Bildung von 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-dihydrid (Syst. No. 3812) und 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 4026) zersetzt. Durch Behandlung von Benzamidrazon mit Natriumnitrit und Salzsäure oder Salpetersäure erhält man 5-Phenyl-tetrazol (Syst. No. 4022). Glyoxal reagiert mit 2 Mol.-Gew. Benzamidrazon unter Bildung der Verbindung $[C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:CH-]_2$ (s. u.). Benzamidrazon liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge ein Monobenzoylderivat $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (s. u.). Aus Benziminoäthyläther und Benzamidrazon in alkal. Lösung entsteht symm. Diamino-diphenyl-azimethylen (s. u.). — $C_7H_9N_3 + HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **Pikrat** $C_7H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag; dicke Prismen (aus Alkohol). F: **163°**. Ziemlich löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Benzhydrazid-benzoylimid bezw. **Dibenzamid-hydrazon** $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5):N \cdot NH_2$, **Benzoyl-benzamidrazon**[1]. *B.* Aus N-Benzoyl-benzimidchlorid (S. 274), verteilt in Alkohol, mit wäßr. Hydrazinsulfatlösung und $NaHCO_3$ (Beckmann, Sandel, *A.* **296**, 288). Durch Erhitzen von N-Benzoyl-benzamidin (S. 284) mit Hydrazinsulfat und $NaHCO_3$ in wäßr. Lösung auf 125° (B., S., *A.* **296**, 293). — Krystalle (aus Alkohol) mit $1 H_2O$. F: 189°. Beständig gegen Säuren und Alkalien. Kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd. — $C_{14}H_{13}ON_3 + HCl$. F: 220—223°.

Glyoxalderivat des Benzamidrazons[1] $C_{16}H_{16}N_6 = [C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:CH-]_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Glyoxalnatriumdisulfit in wenig Wasser mit Salzsäure und der (rohen) Lösung von Benzamidrazon (Pinner, *B.* **27**, 995; *A.* **297**, 247). — Gelbe Nädelchen (aus Methylalkohol). Schmilzt unter völliger Zersetzung gegen 220°. Äußerst schwer löslich.

N-[α-Imino-benzyl]-N'-benzoyl-hydrazin bezw. **N-[α-Amino-benzal]-N'-benzoyl-hydrazin** $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Benzoyl-benzamidrazon**[1], „Benzoyl-benzenylhydrazidin". *B.* Aus Benzamidrazon (S. 328) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Pinner, *B.* **27**, 989, 992). Findet sich unter den Produkten der Einw. von N_2H_4 auf Benziminoäthyläther (P., B. **27**, 985; vgl. P., *B.* **26**, 2131). Das salzsaure Salz entsteht durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. „Dibenzenylhydrazidin" (s. u.) in 5 Mol.-Gew. Salzsäure (P., *B.* **27**, 990; *A.* **297**, 253). — *Darst.* Durch Behandlung des aus Benziminoäthyläther und Hydrazin in Lösung erhaltenen Benzamidrazons mit Benzoylchlorid und Natronlauge; man sättigt mit CO_2 und behandelt den abfiltrierten Niederschlag mit Salzsäure, wobei N.N'-Dibenzoyl-hydrazin ungelöst zurückbleibt; aus der sauren Lösung wird durch K_2CO_3 Benzoylbenzamidrazon $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ gefällt (P., *A.* **297**, 244). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nach Abspaltung von Wasser (s. u.) bei 188° (P., *B.* **27**, 985). Schwer löslich in kaltem Alkohol; leicht in verd. Essigsäure und Salzsäure (B., *B.* **27**, 993; *A.* **297**, 244). — Zerfällt beim Erhitzen in 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) und Wasser (P., *B.* **27**, 993; *A.* **297**, 246). Reduziert Kupferlösung erst beim Kochen (P., *B.* **27**, 993; *A.* **297**, 245). Salpetrige Säure erzeugt 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) (P., *B.* **27**, 994; *A.* **297**, 246). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetylderivat des Diphenyltriazols (P., *B.* **27**, 994; *A.* **297**, 246). — $C_{14}H_{13}ON_3 + 2 HCl$. Prismen. F: 92°; leicht löslich in Wasser, zerfließlich in Alkohol (P., *B.* **27**, 999; *A.* **297**, 253). — $C_{14}H_{13}ON_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. F: 197° (P., *B.* **27**, 993; *A.* **297**, 245).

N.N'-Bis-[α-imino-benzyl]-hydrazin bezw. **Bis-[α-amino-benzal]-hydrazin, symm. Diamino-diphenyl-azimethylen** $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$, „Dibenzenylhydrazidin". *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Hydrazinsulfat auf 2 Mol.-Gew. Benziminoäthyläther in Gegenwart von Kalilauge (Pinner, *A.* **297**, 249; vgl. *B.* **26**, 2130; **27**, 996). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 203° (P., *A.* **297**, 250). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Aceton (P., *B.* **26**, 2130; *A.* **297**, 250). — Wird durch Kochen mit alkoh. Alkalilauge nicht verändert (P., *B.* **27**, 996; *A.* **297**, 250). Geht beim Stehen mit verd. Säuren (P., *A.* **297**, 250), ebenso beim Erhitzen mit Eisessig (P., *A.* **297**, 255) oder bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., *A.* **297**, 251) in 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) über. Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., *A.* **297**, 251 Anm.) unter Zusatz von Natriumacetat (P., *A.* **297**, 256) entsteht das Acetylderivat

[1]) Vgl. die Anmerkung auf S. 328.

des 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazols. Wird in verdünnter essigsaurer Lösung von $NaNO_2$ unter Bildung von 5-Phenyl-tetrazol (Syst. No. 4022) und Dibenzamid gespalten (P., *B.* **27**, 998; *A.* **297**, 252); wogegen beim Versetzen einer salzsauren Lösung (5 Mol.-Gew. HCl enthaltend) mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ salzsaures Benzoylbenzamidrazon $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (P., *A.* **297**, 252, 293; vgl. *B.* **27**, 999) und mit 4 Mol.-Gew. $NaNO_2$ erst eine Verbindung $C_{14}H_{15}O_3N_4Cl$ (s. u.), dann 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) entstehen (P., *B.* **27**, 1000; *A.* **297**, 253). — Salze: P., *B.* **27**, 996; *A.* **297**, 250. $C_{14}H_{14}N_4 + 2HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt nicht bei 270°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $C_{14}H_{14}N_4 + 2HNO_3$. Prismen. F: 114°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_{14}H_{14}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. Erweicht bei 210°; F: ca. 220°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

Verbindung $C_{14}H_{15}O_3N_4Cl$. *B.* Entsteht, wenn eine Lösung von 1 Mol.-Gew. „Dibenzenylhydrazidin" (S. 329) in 5 Mol.-Gew. verd. Salzsäure mit 4 Mol.-Gew. $NaNO_2$ versetzt wird und 24 Stdn. stehen bleibt (PINNER, *B.* **27**, 1000; *A.* **297**, 253). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 110° (Verpuffung). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Äther und Benzol, leicht in Alkohol. — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht „Benzoylbenzenylhydrazidin" (S. 329).

Benzhydrazidoxim $C_7H_9ON_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot OH):N\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzhydroximsäurechlorid (S. 316) und Hydrazinhydrat in Alkohol bei —15° (WIELAND, *B.* **42**, 4202). — Nadeln. Zersetzt sich bei 110°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Methylalkohol, schwer in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. $FeCl_3$ bewirkt intensive kirschrote Färbung. Löslich in 7%iger Salzsäure, wird durch Natriumacetat wieder ausgefällt. — Zersetzt sich bald im geschlossenen Gefäß. FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden sofort reduziert. Die farblose Lösung in Natronlauge liefert bei gelindem Erwärmen unter Gelbfärbung N_2, NH_3, Benzaldehyd und Benzalbenzhydrazidoxim. Durch Einw. von $NaNO_2$ auf die salzsaure Lösung entsteht 1-Oxy-5-phenyl-tetrazol (Syst. No. 4022). — Das Hydrochlorid bildet Nadeln.

Benzalbenzhydrazidoxim $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot OH):N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen der Lösung von Benzhydrazidoxim in Natronlauge (WIELAND, *B.* **42**, 4202). Aus Benzhydrazidoxim und Benzaldehyd in kaltem Methylalkohol (W.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 120° (Zers.). $FeCl_3$-Reaktion blau, dann grün. — Durch Einw. von verd. Salzsäure auf die kalte alkoh. Lösung entsteht 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol.

Azin des Benzoesäure-äthylesters, symm. Diäthoxy-diphenyl-azimethylen $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von symm. Dichlor-diphenyl-azimethylen (s. u.) mit alkoh. Natriumäthylat in Äther (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **73**, 286; ST., THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 299). — Farblose Oktaeder. F: 83—84°; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; beständig selbst gegen siedendes Wasser (ST., TH.).

Benzoesäure-propylester-propylhydrazon $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 1-tägigem Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin-natrium mit Propylbromid auf 160° (STOLLÉ, BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 279). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in Gegenwart von Natronlauge. — Hydrobromid. Nadeln. F: 209°.

Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin, symm. Dichlor-diphenyl-azimethylen, „Dibenzhydrazidchlorid" $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Neben Dibenzamid und 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) beim Eintragen von α-Benzildioxim in eine heiße Lösung von PCl_5 in $POCl_3$ (GÜNTHER, *B.* **21**, 517; *A.* **252**, 60, 65). Beim Erwärmen von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (S. 324) mit $2^1/_2$—4 Tln. PCl_5 auf 110—140°, neben 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **73**, 278; **75**, 424; ST., THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 288). — Prismen (aus Petroläther oder Alkohol). F: 123° (ST., TH.), 122° (G.). Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser (ST., TH.). — Wird bei längerem Kochen mit Wasser oder wäßr. Alkohol in 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol übergeführt (ST.; ST., TH.). Rascher entsteht dieses, und zwar als Verbindung mit 1 Mol. $AgNO_3$ beim Kochen mit wäßr. oder alkoh. Silbernitratlösung (G.; ST., TH.). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160° entstehen Benzoesäure und Ammoniak (G.). Beim Erhitzen mit P_2S_5 auf 200° entsteht 2.5-Diphenyl-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4496) (ST., TH.). Mit alkoh. Ammoniak entsteht bei 180° 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813); analog verläuft die Reaktion mit aromatischen Aminen (ST., TH.). Beim Kochen von Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin mit Hydroxylamin in Alkohol wird 4-Oxy-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (ST., TH.) gebildet. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin-

dihydrid-(1.2) (Syst. No. 4026) (ST., TH.). Mit Natriumäthylat in Äther entsteht das Azin des Benzoesäureäthylesters (S. 330) (ST., TH.). Mit Benzhydrazid erhält man 4-Benzamino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (vgl. ST., *J. pr.* [2] 75, 416) (Syst. No. 3813) (ST., TH.). Mit Phenylhydrazin entstehen 4-Anilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (vgl. ST., *J. pr.* [2] 75, 416) (Syst. No. 3813) und 1.3.6-Triphenyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 4026) (ST., TH.).

Dibenzoyl-diimid, Azodibenzoyl $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben N.N'-Dibenzoyl-hydrazin beim Eintragen einer alkal. Natriumhypochloritlösung in die verd. essigsaure Lösung von Benzhydrazid (DARAPSKY, *B.* 40, 3037; *J. pr.* [2] 76, 448, 466). Neben N.N'-Dibenzoyl-hydrazin, durch Einw. trockner äther. Jodlösung auf N.N'-Dibenzoyl-hydrazin-silber (STOLLÉ, BENRATH, *B.* 33, 1770; *J. pr.* [2] 70, 272). — *Darst.* Aus N.N'-Dibenzoyl-hydrazin durch Oxydation seiner Lösung in sehr verd. Natronlauge (es darf nur soviel Alkali vorhanden sein, daß es während der Oxydation eben verschwindet) mit Hypobromit oder Jodjodkalium oder angesäuerter Chlorkalklösung, neben Benzoesäure und N_2 (MOHR, *J. pr.* [2] 70, 289). — Orangegelbe Nadeln (aus Äther). Triklin (SALOMON, *J. pr.* [2] 70, 273). F: 118° (ST., B.). Sintert bei 110°, schmilzt bei 118—120° unter Gasentwicklung (M.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser (ST., B.; M.). — Verpufft bei schnellem Erhitzen (ST., B.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser Stickstoff, Benzoesäure, N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und Tribenzoylhydrazin (ST., B.; M.). Wird durch Reduktionsmittel (z. B. H_2S, HI) leicht in N.N'-Dibenzoyl-hydrazin übergeführt (ST., B.; M.). Gibt mit alkoh. Kali, Natron oder Natriumäthylat Stickstoff, Dibenzoylhydrazin und Benzoesäureester (M.). Ebenso verläuft die Einw. von Alkohol bei Anwesenheit von wenig HCl (M.). Mit ca. 75%iger Schwefelsäure entstehen Benzoesäure, Hydrazin und Stickstoff (ST., B.).

Dibenzoyl-äthyloxyazaurolsäure $C_{18}H_{16}O_5N_4 =$
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$
$N:C(CH_3)\cdot NO$. *B.* Aus Äthyloxyazaurolsäure (Bd. II, S. 193) mit Benzoylchlorid und Sodalösung (WIELAND, *A.* 353, 103). — Goldgelbe Nadeln. F: 157° (Zers.). — Beständig gegen wäßr. Alkali; wird durch alkoh. Alkalien unter Gasentwicklung zersetzt.

N-Nitroso-N-methyl-benzamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(NO)\cdot CH_3$ s. S. 269.

Benzenyldioxytetrazotsäure $C_7H_6O_2N_4 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NO)\cdot N:N\cdot OH$. *B.* Man löst 80 g KNO_2 in Wasser zu 80 ccm Lösung auf, fügt diese Lösung zur 60—70° warmen Lösung von 20 g salzsaurem Benzamidin in 100 ccm Wasser und tröpfelt 20 ccm Salpetersäure (D: 1,2) schnell hinzu. Nach einigen Stunden filtriert man das benzenyldioxytetrazotsaure Benzamidin ab, das in alkoh. Lösung durch KOH oder Kaliumacetat in das Kaliumsalz übergeführt wird (W. LOSSEN, MIERAU, *A.* 263, 82). — Die freie Säure läßt sich der aus dem Kaliumsalz bei 0° mit Schwefelsäure erhaltenen Lösung durch Ausschütteln mit Amylalkohol entziehen (W. L., GRONEBERG, *A.* 297, 340). Sie ist höchst unbeständig und liefert bei der Zersetzung in wäßr. Lösung Benzonitril, HNO_2, NO und N_2 (W. L., M.; W. L., G.). Das Kalisalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in benzoesaures Kali und Stickstoff (W., L., G.). Wird von Zinkstaub und Schwefelsäure zu Benzenyloxytetrazotsäure (S. 332) reduziert (W. L., G.); bei Anwendung von Natriumamalgam auf das Kaliumsalz entsteht außerdem Benzenyltetrazotsäure (5-Phenyl-tetrazol) (W. LOSSEN, CL. LOSSEN, *A.* 263, 96). Läßt sich weder bromieren noch nitrieren (W. L., G.). Versetzt man das Kaliumsalz mit verd. Salzsäure und dann sogleich mit NH_3, so entsteht benzenyldioxytetrazotsaures Benzamidin (W. L., G.). $FeCl_3$ bewirkt in der Lösung des Kaliumsalzes einen dunkelviolettbraunen Niederschlag, der sich in Äther mit vorübergehend dunkelbrauner Farbe löst (charakteristisch) (W. L., G.). Liefert keine Ester (W. L., G.). Das Silbersalz reagiert mit CH_3I unter Bildung von AgI, Benzonitril und anderen Produkten (W. L., G.). — Salze: Äußerst explosiv (W. L., M.). — $NH_4C_7H_5O_2N_4$. Prismen. Verpufft bei 137°; 100 Tle. Wasser lösen 8 Tle., 100 Tle. Alkohol 9,5 Tle. (W. L., G.). — $N_2H_4 + 2C_7H_6O_2N_4$. Tafeln. Verpufft heftig bei 60° und auch beim Zerreiben; unlöslich in Äther; 100 Tle. Alkohol lösen 0,8 Tle., 100 Tle. kaltes Wasser 1,1 Tl. (W. L., G.). — $KC_7H_5O_2N_4$. Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in heißem Alkohol (W. L., M.). 100 Tle. der kalten wäßr. Lösung halten 7 Tle.; schmeckt süß (W. .L, G.). — $AgC_7H_5O_2N_4$. Niederschlag (W. L., M.). — Benzamidinsalz $C_7H_8N_2 + C_7H_6O_2N_4$. Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 50 Tln. kochendem Alkohol; verpufft, rasch erhitzt, gegen 178° (W. L., M.).

Benzenyloxytetrazotsäure $C_7H_6ON_4$. *B.* Aus 3 g benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium, gelöst in 37,5 g Wasser, mit 5 g Zinkstaub und 27,7 ccm n-Schwefelsäure bei 0° (W. LOSSEN, GRONEBERG, *A.* **297**, 348). Man behandelt eine heiße Lösung von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium mit überschüssigem Natriumamalgam und fällt mit Salzsäure (W. LOSSEN, CL. LOSSEN, *A.* **263**, 96; W. L., FUCHS, *A.* **298**, 55). — Krystallisiert wasserfrei aus Eisessig (W. L., F.). Krystalle mit $1H_2O$ (aus Alkohol + Äther); rhombisch bisphenoidisch (HECHT, *A.* **298**, 56; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 638). F: 175° (Zers.) (W. L., CL. L., *A.* **263**, 99; vgl. W. L., F.). In konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen, auch bei 130° unverändert löslich; bei längerem Erhitzen auf 170° erhält man Benzoesäure-sulfonsäure-(3) (W. L., F.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° werden Benzonitril und Benzoesäure abgeschieden (W. L., F.). Gekühlte Salpetersäure (D: 1,53) erzeugt nur Nitro-benzoesäure (W. L., F.). Benzenyloxytetrazotsäure ist beständig gegen Alkalien und Reduktionsmittel (W. L., F.). — $NaC_7H_5ON_4 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser (W. L., F.). — $KC_7H_5ON_4$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W. L., CL. L.). — $Cu(C_7H_5ON_4)_2 + 3H_2O$. Grüne Nadeln. Explosiv (W. L., F.). — $AgC_7H_5ON_4$. Unlöslich (W. L., CL. L.). — $Ca(C_7H_5ON_4)_2 + 3H_2O$. Würfel. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W. L., F.). — $Ba(C_7H_5ON_4)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (W. L., CL. L.). — $Co(C_7H_5ON_4)_2 + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W. L., F.).

Benzenyloxytetrazotsäure-methyläther $C_8H_8ON_4$. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzenyloxytetrazotsäure in Äther und Methyljodid (W. LOSSEN, FUCHS, *A.* **298**, 64). — Krystalle. F: 40°. Explodiert beim Erhitzen. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,53) Nitro-benzenyloxytetrazotsäure-methyläther (s. u.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° entsteht Benzenyloxytetrazotsäure.

Benzenyloxytetrazotsäure-äthyläther $C_9H_{10}ON_4$. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzenyloxytetrazotsäure in Äther und Äthyljodid (W. L., F., *A.* **298**, 64). — Gelbes Öl. — Mit konz. Salzsäure bei 160° entstehen Benzoesäure, Benzonitril, Äthylchlorid und NH_4Cl.

Nitro-benzenyloxytetrazotsäure-methyläther $C_8H_7O_3N_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzenyloxytetrazotsäuremethyläther in kalte Salpetersäure (D: 1,53) (W. L., F., *A.* **298**, 65). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Äther und warmem Alkohol.

Amino-benzenyloxytetrazotsäure-methyläther $C_8H_9ON_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Nitro-benzenyloxytetrazotsäure-methyläther beim Kochen mit salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (W. L., F., *A.* **298**, 66). — Nadeln (aus Wasser). F: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_8H_9ON_5 + HCl$. Gelbe Tafeln.

β-[Benzoyl-nitramino]-γ.γ-dimethyl-α-butylen $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot C(:CH_2) \cdot C(CH_3)_3$ s. S. 269.

Benzoesäureazid, Benzazid, Benzoylazimid $C_7H_5ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Man löst Benzhydrazid (S. 319) in Eiswasser, setzt 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ hinzu und dann Essigsäure (CURTIUS, *B.* **23**, 3029; *J. pr.* [2] **50**, 286). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsulfat auf die angesäuerte Lösung des Benzhydrazids (C., *B.* **26**, 1269; *J. pr.* [2] **50**, 287). — Farblose Tafeln (aus Aceton). Wahrscheinlich triklin (C., HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 518). F: 32°; mit Wasserdampf nicht unzersetzt flüchtig (C., *J. pr.* [2] **52**, 211). Verpufft beim Erhitzen; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther; die wäßr. Lösung reagiert neutral (C., *B.* **23**, 3029). — Benzazid zerfällt beim Erhitzen in Benzol auf dem Wasserbade glatt in Phenylisocyanat und N_2 (SCHROETER, *B.* **42**, 2339; STOERMER, *B.* **42**, 3133). Reduziert heiße ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLINGsche Lösung (C., *B.* **23**, 3029). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Benzamid, mit Zinkstaub und sehr verd. Natronlauge dagegen N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (C., *J. pr.* [2] **52**, 218, 219). Beim Kochen von Benzazid in Chloroform mit 1 Mol.-Gew. Brom entsteht das Bromid des Carbanils $C_7H_5ON + 2Br$ (Syst. No. 1640) (C., *B.* **27**, 780; *J. pr.* [2] **52**, 215). Benzazid geht beim Erwärmen mit Wasser in Stickstoff und Phenylcarbamidsäure über, die sogleich in CO_2 und N.N'-Diphenyl-harnstoff zerfällt (C., *B.* **27**, 780; *J. pr.* [2] **52**, 211). Wird durch verd. Mineralsäuren, wäßr. Alkalien oder Ammoniak in Benzoesäure und N_3H zerlegt (C., *B.* **23**, 3029; *J. pr.* [2] **50**, 291). Sättigt man die Lösung von Benzazid in alkoh. Ammoniak mit H_2S, so entstehen Benzamid und Ammoniumazid N_4H_4 (C., *J. pr.* [2] **52**, 218). Benzazid reagiert beim Kochen mit Alkohol glatt unter Bildung von Phenylcarbamidsäureäthylester und N_2 (C., *B.* **27**, 781; *J. pr.* [2] **52**, 214). Liefert mit alkoh. Natriumäthylat Äthylbenzoat und Natriumazid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 217). Beim Kochen von Benzazid mit äther. Anilinlösung entstehen Benzanilid und stickstoffwasserstoffsaures Anilin, während beim

Erwärmen mit überschüssigem Anilin Carbanilid gebildet wird (C., *J. pr.* [2] **52**, 216). Beim Kochen von Benzazid mit Acethydrazid in Acetonlösung erhält man 1-Acetyl-4-phenylsemicarbazid; beim Kochen mit Benzhydrazid in Aceton entsteht 1-Benzoyl-4-phenyl-semicarbazid (C., *J. pr.* [2] **50**, 293; C., HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 518, 524). — Benzazid riecht intensiv wie Benzoylchlorid (C., *B.* **23**, 3029). Ist giftig (C., *J. pr.* [2] **50**, 287).

Verbindung $C_7H_5OClMg = C_6H_5\cdot CO\cdot MgCl$ (?) s. Bd. VII, S. 209.

Substitutionsderivate der Benzoesäure.

a) Fluor-Derivate.

2-Fluor-benzoesäure, o-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des 2-Fluor-toluols mit Permanganatlösung (M. HOLLEMAN, *R.* **24**, 32; A. F. HOLLEMAN, *R.* **25**, 332). Aus Anthranilsäure durch Überführung in die Diazoaminoverbindung und Behandlung derselben mit Fluorwasserstoffsäure (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* **12**, 91). — Nadeln (aus Wasser). F: 120° (A. F. H.), 119—120° (M. H.), 117—118° (P., O.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, in siedendem Wasser leichter löslich als m- und p-Fluor-benzoesäure (P., O.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 739,92 Cal. (SWARTS, *C.* **1908** I, 1046; *R.* **27**, 123). Bindet bei Behandeln mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3, bei $-15°$ 3 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — $Ca(C_7H_4O_2F)_2 + 2H_2O$. Ähnelt dem Bariumsalz (P., O.). — $Ba(C_7H_4O_2F)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (P., O.).

2-Fluor-benzaminoessigsäure, [2-Fluor-benzoyl]-glycin, 2-Fluor-hippursäure $C_9H_8O_3NF = C_6H_4F\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harn eines mit 2-Fluor-benzoesäure gefütterten Hundes auf (COPPOLA, *G.* **13**, 524). — Unlöslich in CS_2 und Benzol, etwas löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Äther und Essigester.

3-Fluor-benzoesäure, m-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Fluor-toluol mit $KMnO_4$ (A. F. HOLLEMAN, *R.* **25**, 332). Aus 3-Amino-benzoesäure durch Überführung in die Diazoaminoverbindung und Zersetzung derselben mit rauchender Fluorwasserstoffsäure (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* **12**, 89). Durch Zersetzen des Diazopiperidids aus 3-Amino-benzoesäure mittels Fluorwasserstoffsäure (SWARTS, *C.* **1908** I, 1047; *R.* **27**, 120). — Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 124° (A. F. H.), 123—124° (P., OL.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 737,36 Cal. (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,36\times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 258). Bindet 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — $NaC_7H_4O_2F + H_2O$. Schuppen (aus Wasser) (P., OL.). — Silbersalz. Nadeln (aus siedendem Wasser) (P., OL.). — $Ca(C_7H_4O_2F)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in warmem Wasser (P., OL.). — $Ba(C_7H_4O_2F)_2 + 3H_2O$ (P., OL.).

Methylester $C_8H_7O_2F = C_6H_4F\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* **12**, 90). — Flüssig. Kp: 192—194°.

3-Fluor-benzamino-essigsäure, [3-Fluor-benzoyl]-glycin, 3-Fluor-hippursäure $C_9H_8O_3NF = C_6H_4F\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harn eines mit 3-Fluor-benzoesäure gefütterten Hundes auf (COPPOLA, *G.* **13**, 522). — Nadeln (aus Äther). F: 152—153°. Sehr löslich in heißem Wasser, sehr wenig in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Benzol. — $Ca(C_9H_7O_3NF)_2 + 2H_2O$. Viereckige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_9H_7O_3NF)_2 + 5H_2O$. Niederschlag. Verharzt teilweise beim Kochen mit Wasser.

4-Fluor-benzoesäure, p-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Fluortoluol durch Erhitzen mit Chromsäuregemisch auf 160° im Druckrohr (WALLACH, *A.* **235**, 263) oder durch Oxydation mit $KMnO_4$ (A. F. HOLLEMAN, *R.* **25**, 332). Beim Erwärmen von p-Diazoaminobenzoesäure mit rauchender Flußsäure (SCHMITT, v. GEHREN, *J. pr.* [2] **1**, 394; PATERNÒ, OLIVERI, *G.* **12**, 87). — Prismen (aus Wasser). Schmeckt eigentümlich süß (SCH., v. G.). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 24; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 463). F: 182° (SCH., v. G.), 181—182° (W.), 180—181° (P., O., *G.* **12**, 87). Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen (SCH., v. G.). In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem, sowie in Alkohol und Äther (SCH., v. G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 739,43 Cal. (SWARTS, *C.* **1908** I, 1047; *R.* **27**, 124). Bindet 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Das Calciumsalz zerfällt beim Glühen mit Kalkhydrat in Phenol, CaF_2 und $CaCO_3$ (P., O., *G.* **13**, 534). — $AgC_7H_4O_2F$. Blättchen (aus Wasser) (SCH., v. G.). — $Ca(C_7H_4O_2F)_2 + 3H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (SCH., v. G.). —

$Ba(C_7H_4O_2F)_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (SCH., v. G.). — $Ba(C_7H_4O_2F)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser (P., O., G. 12, 88).

Äthylester $C_9H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (SCHMITT, v. GEHREN, *J. pr.* [2] 1, 400). — Krystalle. Siedet unzersetzt.

4-Fluor-benzaminoessigsäure, [4-Fluor-benzoyl]-glycin, 4-Fluor-hippursäure $C_9H_8O_3NF = C_6H_4F \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harn eines mit 4-Fluor-benzoesäure gefütterten Hundes auf (COPPOLA, G. 13, 523). — Nadeln (aus Äther). F: 161—161,5°. Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — $Ca(C_9H_7O_3NF)_2 + 2H_2O$. Viereckige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

x.x-Difluor-benzoesäure $C_7H_4O_2F_2 = C_6H_3F_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Zusammenbringen von Benzoesäure mit CrO_2F_2, dargestellt durch Destillieren von 60 g $K_2Cr_2O_7$ mit 100 g CaF_2 und 180 g rauchender Schwefelsäure. Man behandelt das Produkt mit Soda und fällt die Lösung fraktioniert durch Salzsäure (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* 7, 346). — Benzoesäureähnliche Krystalle (aus Benzol). F: 232°. Sublimiert in abgeflachten Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in CS_2 und Ligroin, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Benzol, sehr leicht in Äther und Eisessig. — $Ca(C_7H_3O_2F_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,49—0,5 Tle. Salz. — $Ba(C_7H_3O_2F_2)_2$. Schuppen. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 15° 1,18—1,19 Tle. Salz.

b) Chlor-Derivate.

2-Chlor-benzoesäure, o-Chlor-benzoesäure (Chlorsalylsäure) $C_7H_5O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-toluol durch Oxydation mit Permanganatlösung (EMMERLING, *B.* 8, 880; GRAEBE, *A.* 276, 56). Aus 2-Chlor-toluol im Organismus des Kaninchens (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* 3, 369). Aus Benzoesäure durch Behandlung mit $KClO_3$ und Salzsäure in geringer Menge (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1623). Aus Benzoesäure in verd. wäßr. Lösung durch die entsprechende Menge Hypochlorit bei einer unter 50° liegenden Temperatur, neben 4-Chlor-benzoesäure und wenig 3-Chlor-benzoesäure (LOSSEN, D. R. P. 146174; *C.* 1903 II, 1224). Das Chlorid entsteht neben Salicylsäurechlorid und 2-Chlor-benzotrichlorid, wenn man Salicylsäure (CHIOZZA, *A.* 83, 317; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 183) oder besser ihr Natriumsalz (Ko., LAU., *A.* 115, 185; REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* 132, 311) mit PCl_5 behandelt und das Reaktionsprodukt destilliert; man zersetzt das Chlorid durch Kochen mit Wasser (CH.) oder Natronlauge (RE., BE.). Ferner bildet sich das Chlorid durch Destillation der beiden Dichloride der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) unter gewöhnlichem Druck (LIST, STEIN, *B.* 31, 1653). Das Nitril der 2-Chlor-benzoesäure entsteht aus 2-Chlor-benz-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 234) durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Einw. von Soda auf die entstandene unbeständige Acetylverbindung (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 402). Das Nitril entsteht ferner aus Salicylsäureamid durch Erhitzen mit PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 492), sowie aus 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (polymerem Salicylsäurenitril; Syst. No. 3868; vgl. EINHORN, SCHMIDLIN, *B.* 35, 3653) durch Erhitzen mit PCl_5 (H.). Man verseift das Nitril durch Kochen mit mäßig verd. Schwefelsäure (MONTAGNE, *R.* 19, 51). Das Nitril entsteht, wenn man 2-Chlor-anilin in salzsaurer Lösung in Gegenwart von Kaliumkupfercyanür mit Natriumnitrit diazotiert und die Lösung mit Wasserdampf destilliert (M., *R.* 19, 50). 2-Chlor-benzoesäure entsteht beim Erhitzen von m-Chlor-nitrobenzol mit alkoh. Cyankalium auf 250—270° (v. RICHTER, *B.* 4, 463; 8, 1418). — *Darst.* Man kocht 20 g 2-Chlor-toluol mit einer Lösung von 30 g $KMnO_4$ in 450—500 ccm Wasser, gibt nach ca. $1^1/_2$ Stdn. 15 g $KMnO_4$ und nach weiteren $1^1/_2$ Stdn. nochmals 15 g $KMnO_4$ hinzu und kocht schließlich wieder $1^1/_2$ Stdn. (GRAEBE, *A.* 276, 55). Eine eiskalte Lösung von 50 g Anthranilsäure in 250 ccm Wasser und 100 ccm roher Salzsäure versetzt man mit 27 g $NaNO_2$, gelöst in 200 ccm Wasser, und gießt sie dann in eine eiskalte Lösung von CuCl, dargestellt durch Erwärmen von 20 g krystallisiertem Kupferchlorid, mit 15—20 ccm Wasser, 80 ccm roher Salzsäure und 9—10 g Kupferspänen (GR., *A.* 276, 54).

Prismen (aus Wasser oder organischen Lösungsmitteln). Monoklin prismatisch (STEINMETZ, *Z. Kr.* 53, 465; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 463). F: 142° (FELS, *Z. Kr.* 37, 485), 140° (MONTAGNE, *R.* 19, 50), 139,5—140° (KELLAS, *Ph. Ch.* 24, 221), 137° (KEKULÉ, *A.* 117, 157). Schmilzt beim Erhitzen mit Wasser (KEKULÉ). D: 1,540 (FELS). D^{20}: 1,544 (STEINMETZ). Sublimierbar (CHIOZZA). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* 102, 260). 1 Tl. o-Chlor-benzoesäure löst sich in 881 Tln. Wasser von 0° (KOLBE, LA., *A.* 115, 187). Bei 25° enthält 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung 0,0136 Grammol (PHILIP, GARNER, *Soc.* 95, 1468). Assoziation der o-Chlor-benzoesäure in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 85, 1618. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* 21, 371. Adsorption der 2-Chlor-benzoesäure durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* 57, 433. Molekulare Verbrennungswärme: 734,5 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 521). Elektrolytische

Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,32\times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 255; SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 522), bei 50°: $9,2\times 10^{-4}$, bei 99°: 4.2×10^{-4} (SCHALLER). Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 513. o-Chlor-benzoesäure bindet bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3, bei —15° ein zweites Mol. NH_3, das bei gewöhnlicher Temperatur rasch abgegeben wird (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009). Geschwindigkeit der Absorption von (luftverdünntem) NH_3: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 305. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: MASSOL, *C. r.* **132**, 781; *Bl.* [3] **25**, 195. — o-Chlor-benzoesäure geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Benzoesäure über (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 187; KEKULÉ, *A.* **117**, 158; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* **132**, 311). Auch beim Schmelzen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit Natriumformiat entsteht Benzoesäure (V. MEYER, *B.* **3**, 363; vgl. V. M., ADOR, *B.* **4**, 260). Elektrolytische Reduktion der 2-Chlor-benzoesäure in alkoh.-schwefelsaurer Lösung zu 2-Chlor-benzylalkohol: METTLER, *B.* **38**, 1750. 2-Chlor-benzoesäure liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) als Hauptprodukt 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure, neben 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 207; vgl. HÜBNER, RACK, *A.* **222**, 195; MONTAGNE, *R.* **19**, 54). Gibt mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (KALLE & Co., D. R. P. 106510; *Frdl.* **5**, 147; P. KOHN, *M.* **22**, 386). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Kupfer unter Druck auf ca. 125° Anthranilsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 145604; *C.* **1903** II, 1098) und Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2') (H. F., D. R. P. 145605; *C.* **1903** II, 1099). Beim Schmelzen von 2-Chlor-benzoesäure mit Ätzkali entsteht 3-Oxy-benzoesäure, neben wenig Salicylsäure (OST, *J. pr.* [2] **11**, 387; vgl. KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 186; KEKULÉ, *A.* **117**, 159). — Geschwindigkeit der Veresterung der 2-Chlor-benzoesäure mit Methylalkohol allein: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 318; mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 225; mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KELLAS. Das Kaliumsalz der 2-Chlor-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit Phenolnatrium und etwas Kupfer 2-Phenoxy-benzoesäure (ULLMANN, *B.* **37**, 854; UL., ZLOKASOW, *B.* **38**, 2111); mit Thiophenolnatrium reagiert es bei Gegenwart von etwas Kupfer unter Bildung von 2-Phenyl-thio-benzoesäure (GOLDBERG, *B.* **37**, 4526). 2-Chlor-benzoesaures Kalium gibt in siedendem Amylalkohol mit benzolsulfinsaurem Kalium in Gegenwart von Kupfer Diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (UL., *B.* **37**, 854; UL., LEHNER, *B.* **38**, 737, 738). Beim Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit wäßr. Methylamin- oder Äthylaminlösung auf 125° unter Druck in Gegenwart von Kupfer bilden sich N-Methyl- bezw. N-Äthyl-anthranilsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 145604; *C.* **1903** II, 1098). Analog gewinnt man beim Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit Anilin, o- oder p-Toluidin, β-Naphthylamin und Wasser in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen die entsprechenden N-Aryl-anthranilsäuren (H. F., D. R. P. 145189; *C.* **1903** II, 1097). Diese entstehen auch durch Kochen der freien 2-Chlor-benzoesäure mit Anilin, o-Toluidin usw. in Gegenwart von Kupfer (UL., *B.* **36**, 2383). Beim Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Benzidin, K_2CO_3 und Kupfer in Amylalkohol entsteht N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-benzidin (KADIERA, *B.* **38**, 3577). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der trocknen Alkalisalze der 2-Chlor-benzoesäure und des Glycins auf 220° entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 125456; *C.* **1901** II, 1185). Die Bildung von Phenylglycin-o-carbonsäure aus den Alkalisalzen der 2-Chlor-benzoesäuren und des Glycins erfolgt in fast theoretischer Ausbeute, wenn man die beiden Salze in siedender wäßr. Lösung in Gegenwart von Alkalicarbonaten aufeinander einwirken läßt (H. F., D. R. P. 142506; *C.* **1903** II, 80) und wird durch Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen zu der wäßr. Alkalicarbonat enthaltenden Lösung wesentlich beschleunigt (H. F., D. R. P. 142507; *C.* **1903** II, 81). Erhitzt man die Alkalisalze der 2-Chlor-benzoesäure mit den Alkalisalzen des Glycins und überschüssigen Ätzalkalien auf 150—200°, so entsteht ein orangegelb gefärbtes Produkt, das in wäßr. Lösung an der Luft zu Indigo oxydiert wird (H. F., D. R. P. 120900; *C.* **1901** I, 1255). Durch Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit anthranilsaurem Kalium und Wasser in Gegenwart von Kupfer unter Druck auf 115—120° erhält man Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2') und analog mit 3- und 4-Amino-benzoesäure die entsprechenden Diphenylamin-dicarbonsäuren (H. F., D. R. P. 148179; *C.* **1904** I, 412). In ähnlicher Weise gewinnt man mit aromatischen Aminosulfonsäuren wie Sulfanilsäure die Sulfonsäuren N-arylierter Anthranilsäuren (H. F., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152).

$NH_4C_7H_4O_2Cl$. Pulver. Wärmetönung beim Lösen in Wasser: RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 525. — $KC_7H_4O_2Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: R. — $AgC_7H_4O_2Cl$. Schuppen (aus siedendem Wasser) (KEKULÉ, *A.* **117**, 152). — $Ca(C_7H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$ (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **102**, 264). In Wasser viel leichter löslich als die Calciumsalze der 3- und 4-Chlor-benzoesäure (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* **133**, 242). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (BEILSTEIN, *A.* **179**, 289 Anm.). — $Ba(C_7H_4O_2Cl)_2$. Krystalle (aus heißem Wasser) (L., v. U.; KEKULÉ). — $Ba(C_7H_4O_2Cl)_2 + 3H_2O$. Krystalle (durch freiwilliges Verdunsten der wäßr. Lösung). Verliert über H_2SO_4 $1H_2O$; 100 Tle. Wasser von 18,5° lösen 31,2 Tle. wasserfreies Salz; wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol (BEILSTEIN, *A.* **179**, 288).

Methylester $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure und Methylalkohol mittels HCl oder H_2SO_4 (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 244). Aus 2-Chlor-benzoylchlorid mit Methylalkohol (MONTAGNE, *R.* **19**, 55). — $Kp_{762,4}$: 234—235° (M.); Kp: 229—230° (K.). — Liefert mit absol. Salpetersäure bei 0° 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure-methylester (M.). Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser Phosphorsäure Dimethyläther, CO_2, Chlorbenzol und 2-Chlor-benzoesäure (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1269). Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali bei 25°: K.

Äthylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure mit Alkohol und HCl (GLUTZ, *A.* **143**, 196). Durch Einw. von Alkohol auf 2-Chlor-benzoylchlorid (KEKULÉ, *A.* **117**, 153). — Flüssig. Kp: 238—242° (K.), 243° (G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1066,4 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 534). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh.-schwefelsaurer Lösung Äthyl-[2-chlor-benzyl]-äther und 2-Chlor-benzylalkohol (METTLER, *B.* **37**, 3696).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{23}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-benzoylchlorid mit l-Menthol auf 130—140° (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{30}: 225°. D_4^{20}: 1,0870. $[\alpha]_D^{20}$: —66,24°.

Phenylester $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bildet sich neben Salol-O-phosphorsäuretetrachlorid $Cl_4P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ bei der Einw. von PCl_5 auf Salol besonders dann, wenn die Reaktion heftig verlaufen war (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2173). Durch 12-stdg. Erhitzen von Salol-O-phosphorsäuretetrachlorid auf 180—200° (M., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 37°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw.

Chlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 (EMMERLING, *B.* **8**, 883) oder von $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 427) auf 2-Chlor-benzoesäure. Weitere Bildungen s. bei 2-Chlor-benzoesäure. — F: —4°; Kp_{773}: 229—230° (MONTAGNE, *R.* **19**, 56); Kp: 235—238° (E.); Kp_{15}: 110° (FRITSCH, *B.* **29**, 2299). Molekulare Verbrennungswärme: 741,5 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 550).

Amid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylchlorid durch wäßr. Ammoniak oder durch Verreiben mit Ammoniumcarbonat (KEKULÉ, *A.* **117**, 154). Aus 2-Chlor-benzoesäure-äthylester mit wäßr. Ammoniak (K.). — Prismen (aus Alkohol + Äther). Rhombisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 282). F: 139° (K.), 140,5° (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 528), 141° (MONTAGNE, *R.* **19**, 56), 142,4° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290). D^{18}: 1,34 (JAE.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (K.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 810,9 Cal. (RIVALS). — Gibt mit absol. Salpetersäure bei 0° 6-Chlor-3-nitro-benzamid (M.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REMSEN, REID, *Am.* **21**, 330; durch Barytwasser: REID, *Am.* **24**, 408. Gibt in siedender äther. Lösung mit CH_3I und Ag_2O 2-Chlor-benziminomethyläther neben N-Methyl-2-chlor-benzamid, mit C_2H_5I und Ag_2O in siedender äther. Lösung 2-Chlor-benziminoäthyläther, in siedender alkoh. Lösung lediglich 2-Chlor-benzonitril (LANDER, JEWSON, *Soc.* **83**, 767).

Methylamid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylchlorid in Äther mit einer wäßr. Methylaminlösung unter Kühlung (MONTAGNE, *R.* **19**, 56). Bei der Methylierung von 2-Chlor-benzamid mit Ag_2O und CH_3I in siedendem Äther (LANDER, JEWSON, *Soc.* **83**, 768). — Platten (aus verd. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 282; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 527). F: 121,5° (M.), 92—94° (L., JE.). D^{18}: 1,337 (JAE.). — Gibt mit absol. Salpetersäure bei 0° N-Methyl-6-chlor-3-nitro-benzamid (M.).

Dimethylamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylchlorid in Äther mit wäßr. Dimethylaminlösung (MONTAGNE, *R.* **19**, 56). — F: 13,5°. $Kp_{13,5-14}$: 157,5° bis 159°. — Gibt mit absol. Salpetersäure bei 0° N.N-Dimethyl-6-chlor-3-nitro-benzamid.

2-Chlor-benzaminoessigsäure, [2-Chlor-benzoyl]-glycin, 2-Chlor-hippursäure $C_9H_8O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verfütterung von o-Chlor-toluol an Hunde (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 367). — Wird durch Kochen mit Salzsäure in Glycin und 2-Chlor-benzoesäure gespalten. — $Ca(C_9H_7O_3NCl)_2$. Krystallinisch.

2-Chlor-benziminomethyläther $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-benzamid mit Ag_2O und CH_3I in siedendem Äther (LANDER, JEWSON, *Soc.* **83**, 768). — $C_8H_8ONCl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol und Äther). Zersetzt sich bei ca. 110° in CH_3Cl und 2-Chlor-benzamid.

2-Chlor-benziminoäthyläther $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-benzamid mit C_2H_5I und Ag_2O in siedendem Äther (LANDER, JEWSON, *Soc.* **83**, 768). — $C_9H_{10}ONCl + HCl$. Zersetzt sich bei 105° in Äthylchlorid und 2-Chlor-benzamid.

2-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl\cdot CN$. *B.* Aus 2-Chlor-benzamid durch Erhitzen mit PCl_5 oder P_2S_5 (HENRY, *B.* **2**, 492). Weitere Bildungen siehe bei 2-Chlor-benzoesäure. — *Darst.* Aus 2-Chlor-anilin durch Diazotierung und Behandlung der Diazolösung mit Kaliumkupfercyanürlösung nach der SANDMEYERschen Methode (MONTAGNE, *R.* **19**, 50). — Nadeln.

F: 42—43°; Kp: 232° (H.). Flüchtig mit Wasserdampf (M.); sublimierbar (H.). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (H.). — Gibt mit Salpeterschwefelsäure 6-Chlor-3-nitro-benzonitril (H.). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 150° (H.), sowie beim Kochen mit Kalilauge oder mäßig verd. Schwefelsäure (M.) 2-Chlor-benzoesäure.

2-Chlor-benzamidoxim $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid (s. u.) (WERNER, BLOCH, *B.* **32**, 1979). — Nadeln (aus Wasser), Säulen (aus Alkohol). F: 117°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig. — $C_7H_7ON_2Cl + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 225°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst schwer löslich. — $C_7H_7ON_2Cl + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 237°. Löslichkeit wie die des Hydrochlorids.

O-Benzoyl-2-chlor-benzamidoxim, 2-Chlor-benzamidoxim-benzoat $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-benzamidoxim (s. o.) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (WERNER, BLOCH, *B.* **32**, 1980). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol.

2-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CCl:N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf in Chloroform gelöstes 2-Chlor-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 234) (WERNER, BLOCH, *B.* **32**, 1979). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar (WE., B.). — Beim Erhitzen entsteht unter Gasentwicklung 3.5-Bis-[2-chlor-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Bis-[2-chlor-benzenyl]-azoxim) $C_6H_4Cl\cdot C\begin{matrix}\leqslant N \\ \leqslant N\cdot O\end{matrix}\geqslant C\cdot C_6H_4Cl$ (WE., B.). Reagiert mit alkoh. Ammoniak unter Bildung von 2-Chlor-benzamidoxim, analog entstehen mit primären oder sekundären Aminen in der Aminogruppe substitutierte Amidoxime (WE., B.). Wird durch verd. Natronlauge unter Bildung von Bis-[2-chlor-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4629) und 2-Chlor-benzhydroxamsäure, die nicht isoliert wurde, zersetzt (WE., B.; vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 44).

3-Chlor-benzoesäure, m-Chlor-benzoesäure $C_7H_5O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Chlor-toluol mit Chromsäuregemisch (WROBLEWSKI, *A.* **168**, 200). Aus 3-Chlor-toluol im Organismus des Kaninchens (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 369). Aus 3-Chlor-benzaldehyd durch Oxydation mit alkal. Permanganatlösung (MONTAGNE, *R.* **19**, 52). Neben anderen chlorierten Benzoesäuren aus Benzoesäure durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure (STENHOUSE, *A.* **55**, 10; FIELD, *A.* **65**, 55; OTTO, *A.* **122**, 157; BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* **133**, 247), mit Alkalihypochloritlösung bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur in geringer Menge (LOSSEN, D. R. P. 146174; *C.* **1903** II, 1224), mit Chlorkalklösung (STE.; BE., SCH., *A.* **133**, 250; LOSSEN). Durch Erhitzen von Benzoesäure mit Mangansuperoxyd und Salzsäure im Druckrohr auf 150° (HÜBNER, WEISS, *B.* **6**, 175). Durch Erhitzen von Benzoesäure mit $SbCl_5$ und Behandeln des Reaktionsproduktes zuerst mit Salzsäure und dann mit Sodalösung (BE., SCH., *A.* **133**, 249; vgl. GERHARDT, Traité de chimie organique, Tome 3 [Paris 1854], S. 214; LÖSSNER, *J. pr.* [2] **13**, 428). Beim Kochen von Zimtsäure mit Chlorkalklösung (STE.; BE., SCH., *A.* **133**, 251). Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von Chinasäure mit 5 Mol.-Gew. PCl_5; man zerlegt das Chlorid durch Kochen mit Wasser oder Alkalien (GRAEBE, *A.* **138**, 200). Das Chlorid entsteht, wenn man 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 destilliert und das Destillat wiederholt rektifiziert (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **102**, 262; vgl. OTTO, *A.* **122**, 156). Das Chlorid entsteht bei der Destillation des Dichlorids der Benzoesäure-sulfonsäure-(3), das seinerseits beim Erwärmen von 1 Tl. Benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit 2 Tln. PCl_5 erhalten wird (LI., v. U., *A.* **102**, 250, 251). Das Nitril entsteht neben dem Chlorid und anderen Produkten bei der Destillation von Benzoesäure-sulfamid-(3) $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1585) mit $1^1/_2$ Äquivalenten PCl_5 (LI., v. U., *A.* **106**, 42). Das Nitril entsteht ferner bei der Destillation des Diamids der Benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit PCl_5 (LI., v. U., *A.* **106**, 33; vgl. WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 427). Das Nitril entsteht auch bei der Destillation von m-Cyan-benzol-sulfonsäure-amid $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CN$ mit PCl_5 (LI., v. U., *A.* **106**, 35; vgl. WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 428). Man bringt 1 g 3-Amino-benzoesäure und 2 g konz. Salzsäure (D: 1,17) mit 20 g Wasser und 5 g einer $10^0/_0$igen salzsauren Kupferchlorürlösung in einem Kolben zusammen, erhitzt annähernd zum Sieden, fügt unter Schütteln langsam eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 5 g Wasser hinzu und kocht schließlich kurze Zeit auf (SANDMEYER, *B.* **17**, 1634); man reinigt die 3-Chlor-benzoesäure durch Destillation unter vermindertem Druck (HOLLEMAN, *R.* **19**, 198). Das Nitril entsteht, wenn man 3-Amino-benzonitril in Salpetersäure mittels salpetriger Säure diazotiert, das erhaltene Diazoniumnitrat durch $PtCl_4$ in das Salz $2NC\cdot C_6H_4\cdot N_2Cl + PtCl_4$ überführt und dieses mit trockner Soda destilliert (GRIESS, *B.* **2**, 370). 3-Chlor-benzoesäure entsteht neben 3-Amino-benzoesäure bei gelindem

Erwärmen von m-Diazoaminobenzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2236) mit konz. Salzsäure (GRIESS, *A.* 117, 13). Beim Kochen von 3-Chlor-hippursäure (S. 339) mit Salzsäure (OTTO, *A.* **122**, 142; BE., SCH., *A.* **133**, 245). Das Nitril wird erhalten, wenn man 3-Chlor-anilin in Salzsäure in Gegenwart von Kaliumkupfercyanürlösung mit $NaNO_2$ diazotiert und die Lösung mit Wasserdampf destilliert (M., *R.* **19**, 52). 3-Chlor-benzoesäure wird aus p-Chlor-nitrobenzol und alkoh. Cyankalium bei 200° erhalten (V. RICHTER, *B.* 4, 463; 8, 1418).

Prismen. F: 158° (MONTAGNE, *R.* **19**, 52), 154—155° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221), 154° (GRAEBE), 153° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* **133**, 244), 152° (GRIESS, *A.* **117**, 14). 1 Tl. löst sich in 2840 Tln. Wasser von 0° (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 194). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (LIMPRICHT, V. USLAR, *A.* **102**, 260). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 659, in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 371. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,55\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 255). Bindet 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — 3-Chlor-benzoesäure wird in wäßr. Lösung von Natriumamalgam zu Benzoesäure reduziert (OTTO, *A.* **122**, 149, 158; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* **132**, 311, 321). Elektrolytische Reduktion zu 3-Chlor-benzylalkohol: METTLER, *B.* **38**, 1749. 3-Chlor-benzoesäure liefert bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, ULRICH, *A.* **222**, 95), sowie mit höchstkonzentrierter Salpetersäure (MONTAGNE, *R.* **19**, 55) 3-Chlor-2-nitro-benzoesäure und 5-Chlor-2-nitro-benzoesäure. Bei der Nitrierung der 3-Chlor-benzoesäure mit höchstkonzentrierter Salpetersäure entsteht bei 0° ein Gemisch von 8,7 Tln. 3-Chlor-2-nitro-benzoesäure und 91,3 Tln. 5-Chlor-2-nitro-benzoesäure; ein fast gleich zusammengesetztes Gemisch wird bei der Nitrierung bei —30° erhalten (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 212, 217, 223, 225). Beim Schmelzen von 3-Chlor-benzoesäure mit Kali entsteht 3-Oxy-benzoesäure (DEMBEY, *A.* **148**, 222). 3-Chlor-benzoesäure gibt mit Alkohol und konz. Schwefelsäure den Äthylester (s. u.) (LIMPRICHT, V. USLAR, *A.* **102**, 262). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol und Äthylalkohol in Gegenwart von HCl: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 225.

$AgC_7H_4O_2Cl$. Nadeln (LIMPRICHT, V. USLAR, *A.* **102**, 261). — $Ca(C_7H_4O_2Cl)_2 + 3H_2O$ (L., v. U., *A.* 102, 260). Nadeln. 1 Tl. löst sich in 82,6 Tln. Wasser von 12° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 243). — $Ba(C_7H_4O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich (HÜBNER, *A.* **222**, 92).

Methylester $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoesäure und Methylalkohol mittels HCl oder H_2SO_4 (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 244). Aus dem 3-Chlor-benzoylchlorid mit Methylalkohol (MONTAGNE, *R.* 19, 55). — F: 21° (K.). $Kp_{763,5}$: 231° (M.). Kp_{18}: 114° (K.). — Liefert mit höchstkonzentrierter Salpetersäure bei 0° 5-Chlor-2-nitro-benzoesäure-methylester (M.). Gibt beim Erhitzen mit bei 200° getrockneter sirupöser Phosphorsäure CO_2, Chlorbenzol, 3-Chlor-benzoesäure und Dimethyläther (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1269). Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali bei 25°: KELLAS.

Äthylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoesäure mit Alkohol und H_2SO_4 (LIMPRICHT, V. USLAR, *A.* **102**, 262). Aus 3-Chlor-benzoylchlorid mit Alkohol (L., v. U.). — *Darst.* Aus 3-Chlor-benzoesäure durch Kochen mit 5%iger alkoh. Salzsäure (CURTIUS, FOERSTER, *J. pr.* [2] **64**, 326). — Flüssig. Kp: 245° (L., v. U.). — Bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh.-schwefelsaurer Lösung entsteht Äthyl-[3-chlor-benzyl]-äther (METTLER, *B.* **37**, 3693).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{23}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlorbenzoylchlorid mit l-Menthol auf 130—140° (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{14}: 218° bis 219°. D_4^{20}: 1,0822. $[\alpha]_D^{20}$: —80,45°.

3-Chlor-benzoyloxyessigsäure, m-Chlor-benzoylglykolsäure $C_9H_7O_4Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-hippursäure in Salpetersäure mit salpetriger Säure (OTTO, *A.* **122**, 164). — Wachsweiche krystallinische Masse. Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältnis in Alkohol und Äther.

3-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot COCl$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoesäure mit PCl_5 (LIMPRICHT, V. USLAR, *A.* **102**, 263; MONTAGNE, *R.* **19**, 55). Weitere Bildungen s. bei 3-Chlor-benzoesäure. — Flüssig. Kp: 225° (L., v. U.), 222° (M.).

3-Chlor-benzamid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoylchlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (LIMPRICHT, V. USLAR, *A.* **102**, 263). — Nadeln. F: 134,5° (MONTAGNE, *R.* **19**, 59), 132—133° (HÜBNER, *A.* **222**, 94). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (L., v. U.). — Liefert mit höchstkonzentrierter Salpetersäure bei 0° 5-Chlor-2-nitro-benzamid (M.).

3-Chlor-benzoesäure-methylamid, N-Methyl-3-chlor-benzamid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoylchlorid in Äther mit wäßr. Methylaminlösung (MONTAGNE, *R.* **19**, 56). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°. — Liefert mit

höchstkonzentrierter Salpetersäure bei 0° 5-Chlor-2-nitro-benzamid und 5-Chlor-2-nitro-benzoesäure-methylnitramid (M.).

3-Chlor-benzoesäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-3-chlor-benzamid $C_9H_{10}ONCl$ $= C_6H_4Cl \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoylchlorid in Äther mit wäßr. Dimethylaminlösung (MONTAGNE, *R.* **19**, 56). — Platten (aus Äther und Petroläther). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 283; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 528). F: 61° (M.). D^{18}: ca. 1,3 (J.). — Liefert mit absol. Salpetersäure N.N-Dimethyl-5-chlor-2-nitro-benzamid, neben geringen Mengen einer bei 87° schmelzenden Substanz (M.).

3-Chlor-benzaminoessigsäure, [3-Chlor-benzoyl]-glycin, 3-Chlor-hippursäure $C_9H_8O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt $KClO_3$ in ein Gemenge von Hippursäure und konz. Salzsäure ein (OTTO, *A.* **122**, 129). Durch Verfütterung von 3-Chlor-toluol an Hunde (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 367). Entsteht aus 3-Chlor-benzoesäure im Organismus des Menschen und findet sich daher im Harn nach Einnahme dieser Säure (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* **142**, 346). — Zähe Masse; wird aus den Salzen ölig gefällt (O.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther (O.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Glycin und 3-Chlor-benzoesäure (O.). — $NaC_9H_7O_3NCl + C_9H_8O_3NCl + \frac{1}{2}H_2O$ (O.). — $Ca(C_9H_7O_3NCl)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwieriger in kaltem (O.). — $Pb(C_9H_7O_3NCl)_2$. Nadeln. Schmilzt bei 100—120° (O.).

3-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CN$. *B.* Siehe 3-Chlor-benzoesäure. — Nadeln. Riecht wie Benzaldehyd (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **106**, 35). F: 39° (GRIESS, *B.* **2**, 370). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (L., v. U.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (L., v. U.).

Benzhydroxamsäure-[3-chlor-benzoat], O-[3-Chlor-benzoyl]-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 3-chlor-benzoesaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid in Äther, neben wenig Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629) (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1658). Durch Schütteln von Benzhydroxamsäure mit 3-Chlor-benzoylchlorid in Sodalösung (W., S.). — Prismatische Kryställchen (aus Alkohol). F: 156°.

3-Chlor-benzhydrazid, 3-Chlor-benzoylhydrazin $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoesäure-äthylester durch siedendes Hydrazinhydrat (CURTIUS, FOERSTER, *J. pr.* [2] **64**, 326). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 158°. In heißem Wasser und Alkohol leicht löslich. In kalter verd. Schwefelsäure unverändert löslich. — $C_7H_7ON_2Cl + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: ca. 250°. In Wasser leicht löslich.

Isopropyliden-3-chlor-benzhydrazid, Aceton-[3-chlor-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-benzhydrazid und Aceton auf dem Wasserbade (CURTIUS, FOERSTER, *J. pr.* [2] **64**, 329). — Nädelchen (aus Aceton). F: 97°. — Wird durch siedenden Alkohol und Wasser gespalten.

Benzal-3-chlor-benzhydrazid, Benzaldehyd-[3-chlor-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-benzhydrazid, gelöst in Wasser, und Benzaldehyd unter Zusatz von etwas Essigsäure (CURTIUS, FOERSTER, *J. pr.* [2] **64**, 328). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Äther.

[3-Nitro-benzal]-3-chlor-benzhydrazid, 3-Nitro-benzaldehyd-[3-chlor-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}O_3N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Chlor-benzhydrazid, gelöst in Wasser, und 3-Nitro-benzaldehyd unter Zusatz von etwas Essigsäure (CURTIUS, FOERSTER, *J. pr.* [2] **64**, 328). — Nadeln (aus Alkohol).

Cinnamal-3-chlor-benzhydrazid, Zimtaldehyd-[3-chlor-benzoylhydrazon] $C_{16}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-benzhydrazid und Zimtaldehyd (CURTIUS, FOERSTER, *J. pr.* [2] **64**, 328). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). In Benzol und Äther leicht löslich.

N.N'-Bis-[3-chlor-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Aus 3-Chlor-benzhydrazid durch Jod in heißem Alkohol (CURTIUS, FOERSTER, *J. pr.* [2] **64**, 329). — *Darst.* Aus 3-Chlor-benzhydrazid und 3-Chlor-benzoesäure-äthylester bei 150—160° im Rohr (C., F.). — Warzenförmige Aggregate (aus Eisessig). F: 264° (C., F.). In Wasser und Äther unlöslich, in heißem Alkohol schwer löslich (C., F.). Ist in heißen alkoh. und wäßr. Alkalien ohne Veränderung löslich (C., F.). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd im Vakuum auf ca. 300° 2.5-Bis-[3-chlor-phenyl]-1.3.4-oxdiazol, mit P_2S_5 bei 250—300° 2.5-Bis-[3-chlor-phenyl]-1.3.4-thiodiazol, mit Chlorzinkammoniak bei 300° 3.5-Bis-[3-chlor-phenyl]-1.2.4-triazol (STOLLÉ, F., *J. pr.* [2] **69**, 382).

3-Chlor-benzazid $C_7H_4ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus der wäßr., mit Äther überschichteten Lösung des salzsauren 3-Chlor-benzhydrazids durch $NaNO_2$ (CURTIUS, FOERSTER,

J. pr. [2] **64**, 331). — Farbloses Öl von stechendem Geruch. Verpufft in der Hitze. Ist in organischen Mitteln leicht löslich.

4-Chlor-benzoesäure, p-Chlor-benzoesäure (Chlordracylsäure) $C_7H_5O_2Cl$ = $C_6H_4Cl\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Chlor-toluol mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 336) oder besser mit verd. Permanganatlösung (EMMERLING, *B.* **8**, 880). Aus 4-Chlor-toluol im Organismus des Kaninchens (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 369). Durch Oxydation von 4.4'-Dichlor-diphenyl mit CrO_3 in Eisessig (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 339). Aus 4-Chlor-benzaldehyd durch Oxydation mit Chromsäure oder Permanganat (MONTAGNE, *R.* **19**, 53). Neben anderen gechlorten Benzoesäuren aus Benzoesäure durch Behandeln mit Natriumhypochloritlösung (LOSSEN, D. R. P. 146174; *C.* **1903** II, 1224). mit Chlorkalklösung (LOSSEN; vgl. STENHOUSE, *A.* **55**, 10; BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* **133**, 250). Man läßt auf 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzoesäure 2 Mol.-Gew. PCl_5 zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und dann auf dem Wasserbade einwirken und destilliert das Reaktionsprodukt, wobei $POCl_3$, PCl_5 und bei höherer Temperatur ein chlorhaltiges Öl übergehen; dieses wird beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von 4-Chlor-benzoesäure zerlegt (LADENBURG, FITZ, *A.* **141**, 258; vgl. BARTH, *Z.* **1866**, 650; ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* **239**, 348). 4-Chlorbenzoesäure entsteht neben 4-Amino-benzoesäure beim Erwärmen von p-Diazoaminobenzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2236) mit konz. Salzsäure (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 270). Das Nitril entsteht, wenn man 4-Chlor-anilin in Salzsäure mit $NaNO_2$ diazotiert und in die auf 65° erwärmte Diazoniumsalzlösung eine 90° warme Kaliumkupfercyanürlösung allmählich einträgt; man verseift das Nitril durch Kochen mit 75 %iger Schwefelsäure (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **16**, 113). 4-Chlor-benzoesäure bildet sich bei Einw. von CO_2 auf die aus p-Chlor-brombenzol, Magnesium und Äther erhaltene Lösung, neben 4.4'-Dichlor-benzophenon (BODROUX, *C. r.* **137**, 711; *Bl.* [3] **31**, 29). Bei der Oxydation von Chlorbenzol mit Braunstein und mäßig verd. Schwefelsäure, neben Ameisensäure und anderen Produkten (MÜLLER, *Z.* **1869**, 137). — *Darst.* Man digeriert 60 g 4-Chlor-toluol mit 150 g $KMnO_4$ und 3 Liter Wasser 12—15 Stdn. lang auf dem Wasserbade (ULLMANN, *Am.* **16**, 533). Man erhitzt 40 g 4-Chlor-toluol einen Tag lang unter Rühren mit 200 g MnO_2 und 280 ccm verd. Schwefelsäure (D: 1,55), filtriert den Niederschlag ab und kocht ihn wiederum 1 Tag lang mit Kaliumpermanganat und Natronlauge (MONTAGNE, *R.* **24**, 112). — Tafeln und Prismen (aus Alkohol + Äther). Triklin pinakoidal (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 473; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 466). F: 243° (FELS, *Z. Kr.* **32**, 389), 236—237° (BEI., SCHLUN, *A.* **133**, 243), 235° (MÜ.). Sublimiert in Schuppen (W., BEI.). D^{24}: 1,541 (FELS). 1 Tl. löst sich in 5288 Tln. Wasser (MÜ.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (MÜ.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,3\times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 256). Bindet bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009; **1909** II, 805). — Elektrolytische Reduktion der 4-Chlor-benzoesäure zu 4-Chlor-benzylalkohol: METTLER, *B.* **38**, 1750. Gibt bei der Nitrierung 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure (HÜBNER, *Z.* **1866**, 615; MONTAGNE, *R.* **19**, 46, 54). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol allein: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 319; mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221; mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KELLAS. Kondensation mit Tetramethyldiaminobenzhydrol und Oxydation zum Triphenylmethanfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 90881; *Frdl.* **4**, 211. — $NaC_7H_4O_2Cl$. Sehr leicht löslich (EM.). — $AgC_7H_4O_2Cl$. Krystalle. In heißem Wasser löslich (EMMERLING). — $Ca(C_7H_4O_2Cl)_2 + 3 H_2O$ (BEI., SCHLUN). — $Ba(C_7H_4O_2Cl)_2 + 3^1/_2 H_2O$ (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 339). — $Ba(C_7H_4O_2Cl)_2 + 4 H_2O$. Prismen und Blättchen (MÜ.).

Methylester $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoesäure mit Methylalkohol und HCl oder H_2SO_4 (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 244). Aus dem Silbersalz der 4-Chlorbenzoesäure mit Methyljodid bei 100° im Druckrohr (EMMERLING, *B.* **8**, 883). Aus 4-Chlorbenzoylchlorid mit Methylalkohol (MONTAGNE, *R.* **19**, 55). — Nadeln. Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 22; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 469). F: 44° (J.), 43—43,5° (K.), 43° (M.), 42° (E.). D^{20}: 1,382 (J.). — Liefert mit höchstkonzentrierter Salpetersäure bei 0° 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure-methylester (M.). Gibt beim Erhitzen mit bei 200° getrockneter, sirupöser Phosphorsäure 4-Chlor-benzoesäure, Dimethyläther und wahrscheinlich etwas 4-Chlor-toluol (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1269). Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali bei 25°: K.

Äthylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoesäure mit Alkohol + H_2SO_4 (VAN RAALTE, *R.* **18**, 398). — Kp: 238°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{23}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlorbenzoylchlorid mit l-Menthol auf 130—140° (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{20}: 231° bis 232°. D_4^{20}: 1,0804. $[\alpha]_D^{20}$: —80,60°.

Chlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoesäure durch PCl_5 (EMMERLING, *B.* 8, 881) oder durch Kochen mit $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* 22, 778). — F: 16° (DITTRICH, *A.* 264, 175), 14—16° (H. ME.), 15° (VAN RAALTE, *R.* 18, 395). Kp: 220—222° (E.); Kp_{18}: 111,5° (MONTAGNE, *R.* 19, 61). D: 1,377 (E.).

Amid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoylchlorid mit wäßr. Ammoniak (EMMERLING, *B.* 8, 882). Aus dem Nitril durch Erwärmen mit Salzsäure (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 16, 114). — Nadeln (aus Äther). F: 179° (MONTAGNE, *R.* 19, 61), 178,3° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* 21, 290), 175° (v. SCH.), 170° (E.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (E.). — Gibt mit höchstkonzentrierter Salpetersäure bei 0° 4-Chlor-3-nitro-benzamid (M.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REMSEN, REID, *Am.* 21, 324; durch Barytwasser: REID, *Am.* 24, 415.

Methylamid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoylchlorid in Äther mit wäßr. Methylaminlösung (MONTAGNE, *R.* 19, 56). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161°. — Gibt mit höchstkonzentrierter Salpetersäure bei 0° 4-Chlor-3-nitro-benzoesäuremethylnitramid.

Dimethylamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoylchlorid in Äther mit wäßr. Dimethylaminlösung (MONTAGNE, *R.* 19, 56). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 59°. — Liefert mit absol. Salpetersäure bei 0° N.N-Dimethyl-4-chlor-3-nitrobenzamid.

4-Chlor-benzaminoessigsäure, [4-Chlor-benzoyl]-glycin, 4-Chlor-hippursäure $C_9H_8O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verfütterung von 4-Chlor-toluol an Hunde (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* 3, 367). — F: 143°. — Wird durch Salzsäure in Glykokoll und 4-Chlor-benzoesäure gespalten.

4-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl\cdot CN$. *B.* Siehe 4-Chlor-benzoesäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 16, 113), 92° (HANTZSCH, SCHULZE, *B.* 28, 673), 93—94° (REMSEN, HARTMANN, MÜKENFUSS, *Am.* 18, 169). Kp_{750}: 223° (v. SCH.). Flüchtig mit Wasserdämpfen (v. SCH.). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Äther, Alkohol und Benzol (v. SCH.). — Wird durch Schwefelsäure (3 : 1) in 4-Chlor-benzoesäure, durch konz. Salzsäure in deren Amid verwandelt (v. SCH.).

Benzhydroxamsäure-[4-chlor-benzoat], O-[4-Chlor-benzoyl]-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-benzoylchlorid mit der freien Benzhydroxamsäure oder besser mit ihrem Bariumsalze in Benzol (VAN RAALTE, *R.* 18, 394). — F: 137°.

4-Chlor-benzhydroxamsäure $C_7H_6O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 4-Chlor-benzoylchlorid auf eine wäßr. Lösung von Hydroxylamin in Gegenwart von Soda, neben der 4.4'-Dichlor-dibenzhydroxamsäure (s. u.) (VAN RAALTE, *R.* 18, 397). Das Natriumsalz entsteht aus 4-Chlor-benzoesäure-äthylester durch Einw. von Hydroxylamin in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat (v. R.). — Platten. F: 168°. Löslich in Soda.

4-Chlor-benzhydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-[4-chlor-benzoyl]-hydroxylamin $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot C(OH){:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von 4-Chlor-benzhydroxamsäure mit Benzoylchlorid in Benzol am Rückflußkühler (v. R., *R.* 18, 398). — Krystalle (aus Benzol). F: 158°.

4-Chlor-benzhydroxamsäure-[4-chlor-benzoat], O.N-Bis-[4-chlor-benzoyl]-hydroxylamin, 4.4'-Dichlor-dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_9O_3NCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot C\cdot(OH){:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Einw. von 4-Chlor-benzoylchlorid auf eine wäßr. Lösung von Hydroxylamin in Gegenwart von Soda, neben der 4-Chlorbenzhydroxamsäure (s. o.) (v. R., *R.* 18, 397). — Krystalle (aus Eisessig). F: 165°. Unlöslich in Soda.

4-Chlor-benzhydrazid, 4-Chlor-benzoylhydrazin $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 10 g 4-Chlor-benzoesäure-äthylester und 7 g 50%iger wäßr. Hydrazinhydratlösung mit 25 ccm absol. Alkohol am Rückflußkühler (KAHL, *C.* 1904 II, 1493). — Nadeln (aus Wasser). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, siedendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, kaltem Wasser. — Liefert mit Aldosen Hydrazone, mit Ketosen nicht.

l-Arabinose-[4-chlor-benzoylhydrazon] $C_{12}H_{15}O_5N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus l-Arabinose und 4-Chlor-benzhydrazid beim Erhitzen in alkoh. Lösung (KAHL, *C.* 1904 II, 1493). — Weißes Pulver. Zersetzungspunkt: 203°. Unlöslich in Äther, Benzol, kaltem Wasser.

d-Glykose-[4-chlor-benzoylhydrazon] $C_{13}H_{17}O_6N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Glykose und 4-Chlor-benzhydrazid beim Erhitzen in alkoh. Lösung (KAHL, *C.* 1904 II, 1493). — Krusten. Zersetzungspunkt: 211°. Unlöslich in Äther, Benzol, kaltem Wasser; wird durch Alkohol langsam gelöst und dabei gespalten.

Azin des 4-Chlor-benzoesäure-methylesters, symm. Dimethoxy-bis-[4-chlor-phenyl]-azimethylen $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ = $[C_6H_4Cl\cdot C(O\cdot CH_3):N-]_2$. *B.* Aus Bis-[4.α-dichlor-benzal]-hydrazin (s. u.) durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 11). — F: 162°. Löslich in Alkohol.

Bis-[4.α-dichlor-benzal]-hydrazin, symm. Dichlor-bis-[4-chlor-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_8N_2Cl_4$ = $[C_6H_4Cl\cdot CCl:N-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von symm. Bis-[4-chlor-benzoyl]-hydrazin, gewonnen durch Schütteln von 4-Chlor-benzoylchlorid mit der berechneten Menge Hydrazinsulfat und mit Kalilauge, mit der $1^1/_2$-fachen Menge PCl_5 auf 115° (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 10; W., Dissertation [Heidelberg 1904], S. 33). — Krystalle. F: 125°. Löslich in heißem Alkohol und Äther mit grünlicher Farbe. — Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat entsteht 3.6-Bis-[4-chlor-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid.

2.3-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-toluol durch Behandlung mit alkal. Permanganatlösung (SEELIG, *A.* **237**, 162) oder durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure im Druckrohr auf 140° (S.; COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1128). Man trägt im Laufe von 36—40 Stunden eine gesättigte Lösung von 4 Tln. $KClO_3$ in eine warme Lösung von $1^1/_2$ Tln. Benzoesäure in 60 Tln. Wasser und 10 Tln. konz. Salzsäure ein (CLAUS, *B.* **6**, 721; CL., BÜCHER, *B.* **20**, 1621; vgl. CL., *B.* **5**, 658). Man kocht Benzoesäure mit Chlorkalklösung (CL., *B.* **8**, 948). — Nadeln. F: 166° (S.), 164° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* No. 154), 163° (Co., D.). — Gibt beim Glühen mit Kalk o-Dichlor-benzol (CL., B.). Bleibt beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 300° unverändert (CL., B.). — $Ca(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (CL., *B.* **6**, 723). — $Ba(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 3H_2O$. Löslich in 12,5 Tln. Wasser von 28° (CL., *B.* **6**, 722).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dichlor-benzoylchlorid mit l-Menthol auf 130—140° (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{15}: 229°. D_4^{20}: 1,1607. $[\alpha]_D^{20}$: —52,57°.

Chlorid $C_7H_3OCl_3$ = $C_6H_3Cl_2\cdot COCl$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-benzoesäure mit PCl_5 (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1214). — Kp_{14}: 140°.

2.4-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dichlor-toluol mit verd. Salpetersäure auf 140° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 316). Durch Oxydation von 2.4.ω-Trichlor-acetophenon in schwach schwefelsaurer Lösung mit $KMnO_4$ (KUNCKELL, *B.* **40**, 1703). Durch Oxydation von 2.4.β-Trichlor-zimtsäure mit $KMnO_4$ in soda-alkal. Lösung (KRAUSS, *B.* **37**, 221). Durch Diazotierung von 4-Chlor-2-amino-benzoesäure und Einw. von CuCl und HCl auf das Diazotierungsprodukt (P. COHN, *M.* **22**, 486). Das Nitril entsteht durch Diazotierung von 2.4-Dichloranilin und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumkupfercyanürlösung; man verseift es durch Kochen mit 80%iger Schwefelsäure (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 183). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 164° (G., CONE), 159—160° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1129), 158° (L., KL.). Sublimiert unzersetzt in Nadeln (L., KL.) oder Blättchen (KR.). Leicht löslich in siedendem Wasser und organischen Lösungsmitteln (KR.). — Liefert beim Erhitzen mit Phenolnatrium und Kupferpulver 4-Chlor-2-phenoxy-benzoesäure (G., CONE). — $Ba(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln (L., KL.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dichlor-benzoylchlorid mit l-Menthol auf 130—140° (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{15}: 218—219°. D_4^{20}: 1,1546. $[\alpha]_D^{20}$: —63,72°.

Chlorid $C_7H_3OCl_3$ = $C_6H_3Cl_2\cdot COCl$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-benzoesäure mit PCl_5 (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{34}: 150°.

Nitril $C_7H_3NCl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot CN$. *B.* Siehe 2.4-Dichlor-benzoesäure. — Prismen (aus Petroläther). F: 61° (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 182). Liefert beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure 2.4-Dichlorbenzoesäure (G., C.).

2.5-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-toluol durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 140° im Druckrohr (LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 319) oder besser durch Oxydation mit $KMnO_4$ (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 364; **371**, 388). Bei mehrtägigem Kochen von 2.5-Dichlor-benzotrichlorid (Bd. V, S. 303) mit viel Wasser (ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 323). Aus 2.5-Dichlor-1-äthyl-benzol durch Oxydation mit Dichromatmischung (ISTRATI, *A. ch.* [6] **7**, 479). Aus Benzoesäure durch Behandlung mit $KClO_3$ und Salzsäure (BEILSTEIN, *A.* **179**, 291). Aus 2-Chlor-benzoesäure durch 3-tägiges Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 180° (B.). Aus 6-Chlor-3-amino-benzoesäure durch Diazotierung in starker Salzsäure und Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade (HÜBNER, *A.* **222**, 201). Das Nitril entsteht aus 2.5-Dichlor-anilin

durch Diazotierung in konz. Schwefelsäure und Behandlung der Lösung des Diazoniumsulfats mit Kaliumkupfercyanür; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3509). — Nadeln (aus Wasser). F: 153,5° (L., KL.), 153° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1130), 150° (H.), 149—150° (B.). Kp: 301° (B.). Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig (B.). Löslich in 1193 Tln. Wasser von 11° (B.), in 1176—1177 Tln. Wasser von 14° (H.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure + 2 Vol. Wasser) auf 220° in CO_2 und p-Dichlor-benzol (L., KL.). — $NH_4C_7H_3O_2Cl_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (I.). — $KC_7H_3O_2Cl_2 + 2H_2O$. Körner. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (I.). — $Cu(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$. Hellblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (B.). — $AgC_7H_3O_2Cl_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (I.). — $Ca(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (B.), löslich in Alkohol (I.). — $Ba(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 3H_2O$ (H.; I.). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.), löslich in Alkohol (I.). — $Ba(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 3^1/_2H_2O$ (LELLMANN, KLOTZ). 100 Tle. Wasser von 14,4° lösen 2,513 Tle. wasserfreies Salz (B.). Leicht löslich in 87 %igem Alkohol; viel löslicher in Alkohol als das Bariumsalz der 3.4-Dichlor-benzoesäure (B.). — $Pb(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (B.). — $Fe(C_7H_3O_2Cl_2)_2$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (I.).

Äthylester $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 271° (korr.); D^0: 1,3278 (BEILSTEIN, *A.* **179**, 290).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dichlor-benzoylchlorid mit l-Menthol auf 130—140° (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — F: 28—29°. Kp_{35}: 243—245°. D_7^{20}: 1,1590. $[\alpha]_D^{20}$: —60,62°.

[x.x-Dichlor-naphthyl-(2)]-ester $C_{17}H_8O_2Cl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_5Cl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Benzoesäure-β-naphthylester in Alkohol- oder Eisessiglösung (CURATOLO, *G.* **28** I, 158). — Kp: 178—180°. — Gibt bei der Verseifung unter starker Verharzung etwas 2.5-Dichlorbenzoesäure und Dichlor-naphthol-(2).

Chlorid $C_7H_3OCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot COCl$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-benzoesäure mit PCl_5 (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{15}: 137°.

Amid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot NH_2$. Wollige Nadeln (aus Wasser). F: 155°; ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser (BEILSTEIN, *A.* **179**, 290).

Nitril $C_7H_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CN$. *B.* Siehe 2.5-Dichlor-benzoesäure. — Nadeln. F: 130°; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen; schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3509).

2.6-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 140 g rohem 2.6-Dichlor-toluol, erhalten durch Chlorieren von 2-Chlor-toluol in Gegenwart von Eisen, verteilt in 1500 g Wasser, mit 272,3 g $KMnO_4$ in Portionen von je 2 g (CLAUS, STAVENHAGEN, *A.* **269**, 228). Neben anderen Produkten aus 2.6-Dichlor-toluol durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure im Druckrohr auf 140° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1132). Aus 6-Chlor-2-amino-benzoesäure durch Diazotierung und Einw. von CuCl und HCl auf das Diazotierungsprodukt (P. COHEN, *M.* **22**, 488). — Nadeln (aus Alkohol); Prismen (aus Wasser); Tafeln (aus Benzol). F: 139—140° (COHEN, D.), 139° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* No. 154), 133—134° (P. COHN), 132—133° (CL., ST.). Mit Wasserdämpfen flüchtig; sublimierbar; in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich (CL., ST.). — $Ba(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (CL., ST.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dichlor-benzoylchlorid mit l-Menthol auf 180° (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1214). — F: 134—135°. $[\alpha]_D^{20}$: —34,4° (in 6,36 %iger Chloroformlösung).

Chlorid $C_7H_3OCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure mit PCl_5 (C., B., *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{21}: 142—143°.

Nitril $C_7H_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CN$. Als 2.6-Dichlor-benzonitril wurde von CLAUS, STAVENHAGEN (*A.* **269**, 227) eine Verbindung vom Schmelzpunkt 49° beschrieben, welche aber nach REICH (*Bl.* [4] **21**, 223) eine andere Konstitution gehabt haben muß.

3.4-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3.4-Dichlor-toluol mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **152**, 224; BE., *A.* **179**, 283) oder besser beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure im Druckrohr auf 130—140° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 313). Aus 3.4-Dichlor-benzylchlorid (Bd. V, S. 300) (BE., KU., *A.* **152**, 224; BE., *A.* **179**, 283) sowie aus 3.4-Dichlor-benzalchlorid (Bd. V, S. 302) (BE., KU., *A.* **150**, 294; **152**, 224; BE., *A.* **179**, 283) mit Chromsäuregemisch. Neben anderen Verbindungen (SCHULTZ, *A.* **187**, 265) aus dem bei der Chlorierung von rohem Dichlortoluol

bei Siedetemperatur entstehendem Produkt (vgl. BE., KU., *A.* **150**, 300) durch Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 200° (BE., KU., *A.* **152**, 225; BE., *A.* **179**, 283). Neben anderen Produkten aus dem durch Chlorierung von Benzotrichlorid bei Gegenwart von Jod entstehenden Gemisch durch Verseifen mit Natronlauge (CLAUS, BÜCHER, *B.* **20**, 1625). Aus Oktachlor-methyl-cyclohexan (Bd. V, S. 31) durch Erhitzen mit alkoh. Natron auf 110° im Druckrohr (PIEPER, *A.* **142**, 306). Aus 3.4-Dichlor-benzaldehyd durch Oxydation (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 875). Beim Kochen von Benzoesäure mit Chlorkalklösung (BE., KU., *A.* **152**, 232; BE., *A.* **179**, 283) oder mit Salzsäure und $KClO_3$ (BE., *A.* **179**, 291). Aus 4-Chlor-benzoesäure und $SbCl_5$ bei 200° (BE., *A.* **179**, 284). Aus 3-Chlor-4-oxy-benzoesäure durch Behandlung mit PCl_5 und Kochen des von $POCl_3$ befreiten Reaktionsproduktes mit Wasser (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **13**, 433). Aus 3.4-Dichlor-hippursäure durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure (OTTO, *A.* **122**, 147; vgl. BE., KU., *A.* **152**, 233; BE., *A.* **179**, 283). — Nadeln (aus Wasser). F: 203° (PIEPER), 201—202° (BE., KU., *A.* **152**, 232), 201° (LELLMANN, KLOTZ). Siedet unzersetzt (BE., KU., *A.* **152**, 226). Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen (BE., KU., *A.* **152**, 226). In heißem Wasser erheblich leichter löslich als in kaltem, sehr leicht in Alkohol (BE., KU., *A.* **152**, 226). — $Ca(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 3H_2O$. Schuppen oder Nadeln (BE., KU., *A.* **152**, 227). — $Ba(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol; 100 Tle. Wasser von 18° lösen 1,10 Tle. Salz (BE., KU., *A.* **152**, 227, 233).

Äthylester $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem bei der Chlorierung von (rohem) Dichlortoluol bei Siedetemperatur entstehenden Produkt (vgl. BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **150**, 300) durch Erhitzen mit absol. Alkohol auf 180° (BE., KU., *A.* **152**, 228). — Flüssig. Kp: 262—263°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Dichlor-benzoylchlorid mit l-Menthol auf 130—140° (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{35}: 244—245°. D_4^{20}: 1,1548. $[\alpha]_D^{20}$: —69,16°.

Chlorid $C_7H_3OCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot COCl$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-benzoesäure mit PCl_5 (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Flüssig. Kp: 242° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **152**, 228); Kp_{42}: 159—160° (C., BR.).

Amid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-benzoylchlorid mit NH_3 (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **152**, 228). — Nadeln. F: 133°. Flüchtig mit Wasserdampf.

3.4-Dichlor-benzaminoessigsäure, [3.4-Dichlor-benzoyl]-glycin, 3.4-Dichlor-hippursäure $C_9H_7O_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei anhaltendem Behandeln von Hippursäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (OTTO, *A.* **122**, 134; vgl. BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **152**, 233; BE., *A.* **179**, 283). — Zähe Masse; erstarrt bei längerem Stehen unter Wasser körnig-krystallinisch (O.). Kaum löslich in kaltem Wasser, in heißem viel weniger löslich als 3-Chlor-hippursäure; in jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Äther (O.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Glycin und 3.4-Dichlor-benzoesäure (O.). — $NaC_9H_6O_3NCl_2 + H_2O$. Warzenförmige Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (O.). — $AgC_9H_6O_3NCl_2$. Blumenkohlartige Krystalle. Etwas löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser (O.). — $Ca(C_9H_6O_3NCl_2)_2 + 5H_2O$. Rinden (aus kochender Lösung) (O.). — $Ca(C_9H_6O_3NCl_2)_2 + 9H_2O$. Nadeln (aus ca. 60° warmer Lösung) (O.). — $Ca(C_9H_6O_3NCl_2)_2 + 10H_2O$. Nadeln (aus verd. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur) (O.). — $Ba(C_9H_6O_3NCl_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (O.). — $Pb(C_9H_6O_3NCl_2)_2 + 4H_2O$. Warzenförmige Krystalle. Etwas löslich in kaltem Wasser (O.). — $2Pb(C_9H_6O_3NCl_2)_2 + PbO + 3H_2O$. Amorph oder undeutlich krystallinisch (O.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-hippursäure mit Alkohol + HCl (OTTO, *A.* **122**, 139). — Öl. Nicht destillierbar.

3.5-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dichlor-toluol mit verd. Salpetersäure auf 170° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 324). Das Nitril entsteht aus 3.5-Dichlor-anilin durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es durch mehrstündiges Kochen mit mäßig konz. Schwefelsäure (CLAUS, STAVENHAGEN, *A.* **269**, 225). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—182,5° (L., K.), 182,5—183° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1112). Sublimierbar (L., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol (L., K.). — Wird durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure + 2 Vol. Wasser) auf 220° nicht verändert (L., K.). — $Ba(C_7H_3O_2Cl_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Prismen (CL., ST.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dichlor-benzoylchlorid mit l-Menthol auf 130—140° (COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{20}: 223—225°. D_4^{20}: 1,1535. $[\alpha]_D^{20}$: —70,89°.

Chlorid $C_7H_3OCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure mit PCl_5 (C., B., *Soc.* **83**, 1213). — Kp_{25}: 135—137°.

Nitril $C_7H_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CN$. *B.* Siehe 3.5-Dichlor-benzoesäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Sublimierbar. Mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (CLAUS, STAVENHAGEN, *A.* **269**, 225).

2.3.4-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Trichlor-toluol durch Oxydation mit HNO_3 im Einschlußrohr bei 150° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1328). Aus 2.3.4-Trichlor-benzaldehyd mit $KMnO_4$ (SEELIG, *A.* **237**, 150). — Nadeln. F: 186—187° (C., D.). Schmilzt nicht unter Wasser von 100° (C., D.).

2.3.5-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-toluol durch Oxydation mit 20%iger Salpetersäure bei 140° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1331). Das Nitril entsteht durch Erwärmen des Nitrils der 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 9) durch Erwärmen mit Chinolin; man verseift es mit alkoh. Kalilauge (MATTHEWS, *Soc.* **79**, 45). — Nadeln (aus Wasser). F: 163° (M.), 162° (C., D.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (M.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich (M.). — $AgC_7H_2O_2Cl_3$. Nadeln (M.). — $Ca(C_7H_2O_2Cl_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (M.). — $Sr(C_7H_2O_2Cl_3)_2 + 3H_2O$. Prismen (M.). — $Ba(C_7H_2O_2Cl_3)_2 + 3H_2O$. Platten. Leicht löslich in heißem Wasser (M.).

Äthylester $C_9H_7O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-benzoesäure mit Alkohol + HCl (MATTHEWS, *Soc.* **79**, 49). — Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Chlorid $C_7H_2OCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-benzoesäure mit PCl_5 (MATTHEWS, *Soc.* **79**, 47). — Krystalle (aus Essigester). F: 36°.

Amid $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-benzoylchlorid mit Ammoniumcarbonat (MATTHEWS, *Soc.* **79**, 47). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 204° bis 205°.

Nitril $C_7H_2NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CN$. *B.* Siehe 2.3.5-Trichlor-benzoesäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (MATTHEWS, *Soc.* **79**, 45).

2.3.6-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.6-Trichlor-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1332). — Krystalle (aus Wasser). F: 163—164°.

2.4.5-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2.4.5-Trichlor-toluol mit Chromsäuregemisch (JANNASCH, *A.* **142**, 301) oder verd. Salpetersäure (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1335). Aus 2.4.5-Trichlor-benzotrichlorid (Bd. V, S. 304) durch Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 260° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **152**, 234). Aus Benzoesäure bei längerer Behandlung mit Chlorkalklösung (B., K.). Bei anhaltendem Kochen von 3.4-Dichlor-benzoesäure mit Chlorkalklösung (B., K.). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 163° (B., K.), 162—164° (C., D.). Sublimiert in Nadeln (B., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kaltem absol. Alkohol (B., K.). — $NH_4C_7H_2O_2Cl_3$. Nadeln oder Blättchen. In kaltem Wasser nicht besonders leicht löslich (B., K.). — $Ca(C_7H_2O_2Cl_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In siedendem Wasser leichter löslich als das Bariumsalz (B., K.). — $Sr(C_7H_2O_2Cl_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln (B., K.). — $Ba(C_7H_2O_2Cl_3)_2 + 7H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem (B., K.).

Äthylester $C_9H_7O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-benzoesäure mit Alkohol + HCl (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **152**, 237). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. In Alkohol ziemlich leicht löslich.

Chlorid $C_7H_2OCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-benzoesäure mit PCl_5 (B., K., *A.* **152**, 238). — F: 41°. Kp: 272° (geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, CS_2 und Benzol.

Amid $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-benzoylchlorid mit konz. Ammoniak unter Kühlung (B., K., *A.* **152**, 238). — Nadeln (aus Benzol). F: 167,5°. Sehr wenig löslich in siedendem Äther und CS_2, schwer in kochendem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Benzol, leicht in kaltem absol. Alkohol.

2.4.6-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1336). Das Nitril entsteht aus 2.4.6-Trichlor-anilin durch Diazotierung in Salzsäure und Behandlung der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumkupfercyanürlösung; man verseift es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 3152) oder man führt es durch Erhitzen

mit mäßig konz. Schwefelsäure in das Amid über (S., *Soc.* **67**, 602; S., JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 231; MONTAGNE, *R.* **21**, 385) und behandelt dieses in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ (S., *Soc.* **67**, 602; Mo., *R.* **21**, 386). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol + Petroläther). F: 164° (Mo., *R.* **21**, 386), 160—161° (C., D.), 160° (V. ME., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (S., *Soc.* **65**, 1030). — Liefert beim Nitrieren mit höchstkonzentrierter Salpetersäure 2.4.6-Trichlor-3-nitro-benzoesäure (Mo., *R.* **21**, 387). Läßt sich auf üblichem Wege durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (V. ME., S.; V. ME., *B.* **28**, 1259) oder mit Äthylalkohol + Chlorwasserstoff (S., *Soc.* **65**, 1030) nicht verestern. Wird aber bei 97-stdg. Erhitzen mit absol. Alkohol auf 183° nahezu quantitativ verestert (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1897; *Ph. Ch.* **66**, 278).

Chlorid $C_7H_2OCl_4 = C_6H_2Cl_3\cdot COCl$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-benzoesäure mit PCl_5 (SUDBOROUGH, *Soc.* **65**, 1030). — Öl. Kp: 275° (S.). Sehr beständig gegen Wasser (S.). Gibt mit siedendem Methylalkohol keinen Methylester (S.). Liefert mit Benzol und $AlCl_3$ 2.4.6-Trichlor-benzophenon (MONTAGNE, *R.* **26**, 279).

Amid $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem 2.4.6-Trichlor-benzonitril (s. u.) durch Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 602; S., JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 231; MONTAGNE, *R.* **21**, 385). — Krystalle (aus einem Gemisch von absol. Alkohol, Petroläther und Benzol). Rhombisch bisphenoidisch (JAEGER, *R.* **26**, 277; *Z. Kr.* **44**, 564; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 524). F: 181° (M., *R.* **21**, 386), 177° (S., JAC., L.). D^{15}: 1,618 (JAE.). Ziemlich löslich in siedendem Wasser (S., JAC., L.). — Wird beim Erhitzen mit 75 %iger Schwefelsäure auf 160° nur langsam verseift (S., JAC., L.). Die Überführung des Amids in 2.4.6-Trichlor-benzoesäure erfolgt glatt bei Behandeln seiner schwefelsauren Lösung mit Natriumnitritlösung (S., *Soc.* **67**, 602.; M., *R.* **21**, 386).

Nitril $C_7H_2NCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2.4.6-Trichlor-anilin durch Kaliumkupfercyanürlösung (V. MEYER, SUDBOUROUGH, *B.* **27**, 3132; S., JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 231; MONTAGNE, *R.* **21**, 384). — Nadeln. F: 77,5° (Mo.), 75° (S., J., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser (S., J., L.). — Wird durch 80 %ige Schwefelsäure bei 160° leicht zum Amid (s. o.) verseift, durch 60 %ige Schwefelsäure nicht angegriffen (S., J., L.). Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° liefert 2.4.6-Trichlor-benzoesäure (V. ME., S.).

3.4.5-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (Chrysanissäure, Syst. No. 1905) mit rauchender Salzsäure bei 200—210° (SALKOWSKI, *A.* **163**, 28). Neben anderen Produkten aus dem durch Chlorierung von Benzotrichlorid in Gegenwart von Jod entstehendem Gemisch durch Verseifen mit Natronlauge (CLAUS, BÜCHER, *B.* **20**, 1626). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 203° (S.). Sublimiert in langen Nadeln (S.). Mit Wasserdampf etwas flüchtig (S.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, schwer in CS_2, fast unlöslich in kaltem Wasser (S.). — $AgC_7H_2O_2Cl_3$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (S.). — $Ca(C_7H_2O_2Cl_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser mäßig löslich (S.). — $Ba(C_7H_2O_2Cl_3)_2 + 4H_2O$. Prismen (S.).

Äthylester $C_9H_7O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Trichlor-benzoesäure mit Alkohol + HCl (SALKOWSKI, *A.* **163**, 32). — Nadeln. F: 86°.

Chlorid $C_7H_2OCl_4 = C_6H_2Cl_3\cdot COCl$. *B.* Aus 3.4.5-Trichlor-benzoesäure mit PCl_5 (S., *A.* **163**, 32). — Prismen. F: 36°. Leicht löslich in Äther, CS_2, Benzol.

Amid $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.4.5-Trichlor-benzoylchlorid mit Ammoniak (S., *A.* **163**, 33). — Nadeln (aus Benzol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Benzol und CS_2, unlöslich in Wasser.

2.3.4.5-Tetrachlor-benzoesäure $C_7H_2O_2Cl_4 = C_6HCl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure mit 2—3 Tln. Eisessig auf 300° (TUST, *B.* **20**, 2439). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser. — $Cu(C_7HO_2Cl_4)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Hellblau, wird beim Entwässern grün. — $Ca(C_7HO_2Cl_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln; ziemlich löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_9H_6O_2Cl_4 = C_6HCl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetrachlor-benzoesäure mit Alkohol + HCl (TUST, *B.* **20**, 2441). — Nadeln (aus Alkohol). F: 34,5°.

Nitril $C_7HNCl_4 = C_6HCl_4\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2.3.4.5-Tetrachlor-anilin durch Kaliumkupfercyanürlösung (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 48, 66). — Nadeln. F: 84°.

2.3.4.6-Tetrachlor-benzonitril $C_7HNCl_4 = C_6HCl_4\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2.3.4.6-Tetrachlor-anilin durch Kaliumkupfercyanürlösung (C., W., *J. pr.* [2] **56**, 48, 66). — Nadeln. F: 81°.

2.3.5.6-Tetrachlor-benzonitril $C_7HNCl_4 = C_6HCl_4 \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2.3.5.6-Tetrachlor-anilin durch Kaliumkupfercyanürlösung (C., W., *J. pr.* [2] **56**, 48, 66). — Nadeln. F: 72°.

2.3.4.5.6-Pentachlor-benzoesäure, Perchlorbenzoesäure $C_7HO_2Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3- oder 3.4-Dichlor-benzoesäure mit Braunstein und rauchender Salzsäure auf 180—200° (CLAUS, BÜCHER, *B.* **20**, 1627). — F: 199—200°. — $Ba(C_7O_2Cl_5)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Nitril $C_7NCl_5 = C_6Cl_5 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit überschüssigem $SbCl_5$ auf 150—160°, zuletzt bis auf 360°; man entfernt aus dem Rohprodukt das Antimon durch HCl und sublimiert den Rückstand (MERZ, WEITH, *B.* **16**, 2885). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in CS_2, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol. — Wird von HCl in Eisessig selbst bei 200° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge auf 200° wird alles Chlor als NaCl abgeschieden.

c) Brom-Derivate.

2-Brom-benzoesäure, o-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-toluol mit verd. Salpetersäure (ZINCKE, *B.* **7**, 1502) oder mit $KMnO_4$-Lösung (RHALIS, *A.* **198**, 102). Entsteht aus 2-Brom-toluol bei der Verfütterung an Hunde und Kaninchen im Organismus und wird im Harn als 2-Brom-hippursäure ausgeschieden, die beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung der 2-Brom-benzoesäure gespalten wird (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 368, 371). Bei der Oxydation von 2-Brom-diphenyl mit CrO_3 und Eisessig (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* **207**, 353). Durch Einw. von Brom-Bromkaliumlösung auf das Anhydrid der 2-Hydroxymercuri-benzoesäure $\left[C_6H_4{<}{}^{CO}_{Hg}{>}O\right]_x$ (Syst. No. 2354) (DIMROTH, *B.* **35**, 2871). Man diazotiert das salpetersaure Salz der Anthranilsäure in Wasser mit salpetriger Säure, fällt aus der erhaltenen Lösung mit Bromwasser das Diazoniumperbromid, erwärmt dieses gelinde mit Alkohol und kocht den hierbei erhaltenen Brombenzoesäureester mit alkoh. Kali (v. RICHTER, *B.* **4**, 465). Aus m-Brom-nitrobenzol und alkoh. Cyankalium bei ca. 200° (v. RICHTER, *B.* **4**, 462; **8**, 1419). — *Darst.* Man erwärmt 35 g Kupfervitriol, 100 g NaBr, 30 g Kupferspäne, 33 g konz. Schwefelsäure und 300 g Wasser bis zur Entfärbung und gibt 40 g Anthranilsäure hinzu; nach dem Erkalten fügt man zu der Lösung etwas Eis, dann eine Lösung von 22 g $NaNO_2$ und läßt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen (GRAEBE, *A.* **276**, 56). Man gibt zu einer siedend heißen, aus 31,25 g Kupfersulfat, 25,75 g NaBr, 147,5 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 16,45 g Kupfer dargestellten Natriumkupferbromür-Lösung 50 g Anthranilsäure, gelöst in 115 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 900 ccm Wasser, und trägt, indem die Lösung ungefähr auf Siedetemperatur gehalten wird, unter Umrühren eine Lösung von 50 g $NaNO_2$ in 250 g Wasser ein (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 210). — Nadeln (aus Wasser). F: 150° (RHALIS), 149° (Ho., DE BR.), 148° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221), 147—148° (Z.). Verflüchtigt sich nicht oder doch nur sehr langsam mit Wasserdampf (RHALIS). Sublimierbar (Z.; RHALIS). In kaltem Wasser schwer löslich, aber viel leichter löslich als die 3- oder die 4-Brom-benzoesäure (Z.; RHALIS); in warmem Wasser verhältnismäßig leicht löslich (Z.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ usw. (Z.; RHALIS). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 371. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,45 \times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 256). Bindet bei 18° 1 Mol. NH_3, bei —15° 2 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: MASSOL, *C. r.* **132**, 780; *Bl.* [3] **25**, 369. — 2-Brom-benzoesäure gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure 2-Brom-benzylalkohol (METTLER, *B.* **39**, 2938). Liefert bei der Nitrierung hauptsächlich 6-Brom-3-nitro-benzoesäure (HÜBNER, BURGHARDT, *B.* **8**, 560; RHALIS; Ho., DE BR.) neben 2-Brom-3-nitro-benzoesäure (Ho., DE BR.). Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 200° Salicylsäure und Diphenylamin (HEIDENREICH, V. MEYER, *B.* **25**, 2189). Gibt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure (v. RICHTER, *B.* **4**, 462) neben einer anderen Säure, die durch $FeCl_3$ in gelblichen amorphen Flocken gefällt wird (4-Oxy-benzoesäure ?) (Z.; RHALIS). Auch beim Erhitzen von 2-Brom-benzoesäure mit Kalilauge auf 170° erhält man Salicylsäure (neben Phenol) (HEIDENREICH, V. MEYER). Gibt in alkoh. Lösung mit HCl 2-Brom-benzoesäure-äthylester (RHALIS). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol allein: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 319; mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KELLAS; mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: V. MEYER, *B.* **28**, 1265; GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 3224; KELLAS.

$NH_4C_7H_4O_2Br + C_7H_5O_2Br$. Prismenförmige Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol (FARMER, *Soc.* **83**, 1443). — $NaC_7H_4O_2Br$. Blätter (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol leicht löslich (RHALIS). — $KC_7H_4O_2Br + C_7H_5O_2Br$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol (FA.). — $KC_7H_4O_2Br + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 245°; in Wasser und Alkohol leicht löslich (RH.). — $Cu(C_7H_4O_2Br)_2 + H_2O$. Grüne Blättchen. F: 257° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in kaltem Alkohol (RH.). — $HO\cdot CuC_7H_4O_2Br$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung des neutralen Kupfersalzes (RH.). Blauer Niederschlag. Zersetzt sich bei 180°. In heißem Wasser unlöslich. — $Ca(C_7H_4O_2Br)_2 + 2H_2O$ (v. RICHTER, *B.* **4**, 466). Nadeln. In etwa 10 Tln. siedendem Wasser löslich, ebenso in kaltem (SALZER, *J. pr.* [2] **61**, 163). — $Ba(C_7H_4O_2Br)_2 + 2C_2H_6O$. Nadeln (aus Alkohol) (RH.). — $Zn(C_7H_4O_2Br)_2$ (RH.). — $Pb(C_7H_4O_2Br)_2 + C_2H_6O$. Nadeln (aus Alkohol). Verwittert sehr rasch und schmilzt ohne Zersetzung bei 176—180° (RH.).

Methylester $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-brom-benzoesaurem Silber mit Methyljodid (RHALIS, *A.* **198**, 109). Aus 2-Brom-benzoylchlorid durch Kochen mit Methylalkohol (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 590). — Flüssig. Kp: 246—247° (R.), 250° (S.); Kp: 243° bis 244°; Kp_{17}: 122° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245). Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali bei 25°: K.

Äthylester $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Brom-benzoesäure mit Alkohol + HCl (RHALIS, *A.* **198**, 109). — Flüssig. Kp: 254—255° (R.). Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kali bei 15°: V. MEYER, *B.* **28**, 1266.

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385), $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-benzoesäure mit linksdrehendem Amylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure (GUYE, BABEL, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **7**, 29; *C.* **1899** I, 467). — Kp_{730}: 285—287°; D^{16}: 1,279; n_D: 1,5243. Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung): $[\alpha]_D^{16}$: 2,45°; $[\alpha]_D^{75}$: 1,87° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{23}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. D_4^{20}: 1,2287 (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238). $[\alpha]_D$: —60,55° (TSCH.; vgl. COHEN, BRIGGS, *Soc.* **83**, 1216).

Bis-[2-brom-benzoyl]-peroxyd $C_{14}H_8O_4Br_2 = [C_6H_4Br\cdot CO\cdot O—]_2$. *B.* Aus 2-Brom-benzoylchlorid und H_2O_2 in Gegenwart von Pyridin bei 0° (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1047). — Nadeln (aus Essigester). Verpufft bei 114°. Leicht löslich, außer in Ligroin und Petroläther.

2-Brom-benzoylchlorid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Br\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Brom-benzoesäure mit PCl_5 (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2251). — Flüssig. Erstarrt beim Abkühlen durch Eis zu Nadeln, die bei ca. 11° schmelzen (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 589). Kp: 245° (SU.), 241—243° (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3436); Kp_{49}: 158° (SCHOTTEN). — Gibt mit 3-Brom-anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 2.2'-Dibrom-4-methoxy-benzophenon und eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_2Br_2$ (s. u.) (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1497).

Verbindung $C_{15}H_{12}O_2Br_2$. *B.* Aus 3-Brom-anisol (Bd. VI, S. 198), 2-Brom-benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2, neben etwas 2.2'-Dibrom-4-methoxy-benzophenon (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1497). — Phenolartig riechende Kryställchen. Kp_{11}: 305—310°. Löslich in verd. Alkali.

2-Brom-benzamid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Brom-benzoylchlorid mit Ammoniak (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2251) oder Ammoniumcarbonat (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3437) — Nadeln (aus Wasser). F: 156° (SCHÖPFF), 155—156° (SCHOTTEN), 155,6° (korr.) (REID, *Am.* **24**, 397), 155° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 590). Sublimiert schon von 100° ab (SCHÖPFF). Schwer löslich in Äther (SCHOTTEN). Geschwindigkeit der Verseifung beim Kochen mit 30%iger und mit 50%iger Schwefelsäure: SU., JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 232, beim Erwärmen mit Salzsäure auf 100°: R., *Am.* **24**, 402, mit Barytwasser auf 100°: R., *Am.* **24**, 413.

2-Brom-benzaminoessigsäure, [2-Brom-benzoyl]-glycin, 2-Brom-hippursäure $C_9H_8O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Im Organismus des Hundes und Kaninchens nach Verabreichung von 2-Brom-toluol (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 368, 371). — F: 153°. — Zerfällt durch Kochen mit Salzsäure in Glycin und 2-Brom-benzoesäure.

δ-[2-Brom-benzamino]-n-valeriansäure $C_{12}H_{14}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von N-[2-Brom-benzoyl]-piperidin durch $KMnO_4$ (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2251). — Spieße. F: 110—111°. Schwer löslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht in Alkohol. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Anhydrid, das durch Alkalien wieder in die Säure verwandelt wird. — $AgC_{12}H_{13}O_3NBr$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

2-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br\cdot CN$. *B.* Bei der Destillation von 20 g 2-Brom-benzoesäure mit 36 g Rhodanblei (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3436). Aus 2-Brom-benzamid

durch Destillation mit P_2O_5 (SCH.). — Nadeln (aus Wasser). F: 51°. Kp_{754}: 251—253°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

2-Brom-benzoat des d-Carvoxims $C_{17}H_{18}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{14}$. *B.* Aus gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) und 2-Brom-benzoylchlorid in Benzol (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 403). — Nadeln. F: 96,5°: $[\alpha]_D^{20}$: +25,96° (in Chloroform; p = 5,4687).

2-Brom-benzhydrazid, 2-Brom-benzoylhydrazin $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4,3 g 2-Brom-benzoesäureester mit 1,5 g Hydrazinhydrat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 234). — Nadeln (aus Benzol). F: 153°. Schwer löslich in Wasser.

N.N'-Bis-[2-brom-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = [C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Man schüttelt 2-Brom-benzoesäure mit $1^1/_2$ Mol. PCl_5, nimmt das erkaltete Produkt in Äther auf, schüttelt die äther. Lösung mit Eiswasser aus und setzt hierauf eine Lösung von Hydrazinsulfat in NaOH zu; das in geringer Menge nebenbei entstehende 2-Brom-benzhydrazid entzieht man der Lösung durch Ausschütteln mit Benzaldehyd (STOLLÉ, JOHANNISSIEN, *J. pr.* [2] **69**, 475). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 245°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform. — Geht beim Erhitzen mit P_2O_5 im Vakuum in 2.5-Bis-[2-brom-phenyl]-1.3.4-oxdiazol $C_6H_4Br \cdot C \lessdot \genfrac{}{}{0pt}{}{O}{N-N} \gtrdot C \cdot C_6H_4Br$ über.

3-Brom-benzoesäure, m-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3-Brom-toluol mit Chromsäuregemisch (WROBLEWSKI, *A.* **168**, 156). Beim mehrtägigen Erhitzen von Benzoesäure mit Wasser und der berechneten Menge Brom im Druckrohr auf 100° (REINECKE, *Z.* **1865**, 116; **1869**, 109) oder 130—160° (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 233; HÜBNER, PETERMANN, *A.* **149**, 131). Aus Silberbenzoat und Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur (PÉLIGOT, *A.* **28**, 246; ANGERSTEIN, *A.* **158**, 4). Aus Benzamid durch Erhitzen mit der berechneten Menge Brom und mit Wasser im Druckrohr auf 120° (FRIEDBURG, *A.* **158**, 27; vgl. REINECKE, *Z.* **1866**, 367). Aus m-Diazoaminobenzoesäure (Syst. No. 2236) in Wasser durch Brom (GRIESS, *A.* **117**, 24). Der Äthylester entsteht beim Erwärmen von m-Dibrom-benzol mit Chlorameisenester und Natriumamalgam, neben Isophthalsäureester; man verseift mit alkoh. Kalilauge (WURSTER, *A.* **176**, 149). 3-Brom-benzoesäure entsteht aus p-Brom-nitrobenzol mit Cyankalium und Alkohol bei 180—200° (V. RICHTER, *B.* **4**, 462; **8**, 1418). Das Nitril entsteht aus 3-Brom-anilin durch Diazotierung in verd. Salzsäure und Behandlung der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumkupfercyanürlösung; man verseift es durch Kochen mit Natronlauge (SANDMEYER, *B.* **18**, 1495). — *Darst.* 20 g Benzoesäure werden mit 6 g Eisendraht auf 170° am Rückflußkühler erhitzt und tropfenweise mit 48 g Brom versetzt, während die Temperatur bis 260° gesteigert wird (WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **19**, 364). Man gibt zu einer Lösung von 20 g 3-Amino-benzoesäure in 400 g Wasser und 40 g Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) 100 g einer aus 12,5 g Kupfersulfat, 10,3 g Natriumbromid, 25 ccm Wasser, 50 g Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) und 6,5 g Kupfer bereiteten Natriumkupferbromür-Lösung, erwärmt zum Sieden und trägt dann langsam 20 g Natriumnitrit, gelöst in 100 g Wasser, unter Umrühren ein (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 214).

Nadeln. F: 155° (FRIEDBURG, *A.* **158**, 19; WH., MC FA.; HO., DE BR.). Destilliert unzersetzt oberhalb 280° (HÜBNER, PETERMANN). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (ANGERSTEIN). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (GRIESS). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 371. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,37 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 256). Bindet 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — Elektrolytische Reduktion zu 3-Brom-benzylalkohol: METTLER, *B.* **38**, 1749. Liefert bei der Nitrierung als Hauptprodukt 5-Brom-2-nitro-benzoesäure, als Nebenprodukt 3-Brom-2-nitro-benzoesäure (HÜ., OH., PH.; HÜ., PETERMANN, *A.* **149**, 132, 146; HÜ., *A.* **222**, 115; HO., DE BR., *R.* **20**, 215, 225). Bei der Destillation eines äquivalenten Gemenges von Natrium-3-brom-benzoat und Chlorjod werden CO_2, Jod, Jodbenzol, 3-Brom-benzoesäure und 3-Brom-benzoesäure-phenylester gebildet (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *C. r.* **54**, 198; *J.* **1862**, 252). Gibt beim Schmelzen mit Kali 3-Oxy-benzoesäure (V. RICHTER, *Z.* **1869**, 457; BARTH, *A.* **159**, 236) und daneben wenig Salicylsäure (V. RICHTER, *Z.* **1869**, 457; FRIEDBURG, *A.* **158**, 23; HÜBNER, *A.* **162**, 71). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: V. MEYER, *B.* **28**, 1265; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 232, mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 3224; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 225. Das Kaliumsalz gibt beim Schmelzen mit Natriumformiat Isophthalsäure (V. MEYER, ADOR, *B.* **4**, 260; *A.* **159**, 16).

$C_7H_5O_2Br + H_2SO_4$. *B.* Durch Auflösen von 3-Brom-benzoesäure in 96%iger Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 350). — Nadeln.

$NH_4C_7H_4O_2Br + C_7H_5O_2Br$. Platten (FARMER, *Soc.* **83**, 1443). — $KC_7H_4O_2Br + C_7H_5O_2Br$. Platten. Leicht löslich in Alkohol (FARMER). — $Ca(C_7H_4O_2Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (REINECKE, *Z.* **1869**, 109). In Wasser ziemlich schwer löslich (WROBLEWSKI). — $Ba(C_7H_4O_2Br)_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich (REINECKE).

Methylester $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-benzoesäure mit Methylalkohol + H_2SO_4 oder HCl (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 244). Aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid (V. MEYER, ADOR, *B.* **4**, 259 Anm.; *A.* **159**, 14). — Tafeln. F: 31—32° (V. M., A.). 31,5—32° (K.). Kp_{15}: 122,5° (K.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali bei 25°: K.

Äthylester $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Brom-benzoesäure mit Alkohol + HCl (ENGLER, *B.* **4**, 707). — Kp: 259° (E.), 261,2° (COHE, LONG, *Am. Soc.* **28**, 524). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh.-schwefelsaurer Lösung Äthyl-[3-brom-benzyl]-äther und 3-Brom-benzylalkohol (METTLER, *B.* **37**, 3695). Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kali bei 15°: V. MEYER, *B.* **28**, 1266.

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385), $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Brom-benzoesäure mit linksdrehendem Amylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure (GUYE, BABEL, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **7**, 29; *C.* **1899 I**, 467). — Kp_{737}: 286—289°; D^{17}: 1,285; n_D: 1,5243. Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{18}$: +3,52°; $[\alpha]_D^{25}$: +2,60° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{23}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. D_4^{20}: 1,2242; $[\alpha]_D$: —70,43° (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 615; *C.* **1902 II**, 1238).

Phenylester $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. Krystalle. Rhombisch bipyramidal; F: 65° (MÜGGE, *J.* **1879**, 676; **1880**, 375; *Z. Kr.* **4**, 334; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 134).

Bis-[3-brom-benzoyl]-peroxyd $C_{14}H_8O_4Br_2 = [C_6H_4Br\cdot CO\cdot O-]_2$. *B.* Aus 3-Brom-benzoylchlorid und H_2O_2 in Gegenwart von Pyridin bei 0° (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1047). — Krystalle (aus Ligroin). F: 132° (Zers.).

3-Brom-benzoylchlorid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Br\cdot COCl$. *B.* Aus 3-Brom-benzoesäure durch Einw. von PCl_5 (MÜLLER, *Z.* **1871**, 301) oder von $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 427). — Kp: 243° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 590), 240° (H. ME.), 239° (MÜ.).

3-Brom-benzamid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Brom-benzoesäure-äthylester durch Erhitzen mit alkoh.-wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 130—140° (ENGLER, *B.* **4**, 708). Aus 3-Brom-benzoylchlorid mit Ammoniak (FOLIN, *Am.* **19**, 328). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 153—154° (F.), 155,3° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290), 150° (E.). Sublimierbar; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (E.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Kochen mit 30%iger Schwefelsäure: SUDBOROUGH, JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 232; durch Erwärmen mit Salzsäure auf 100°: REMSEN, REID, *Am.* **21**, 323; mit Barytwasser auf 100°: REID, *Am.* **24**, 414.

N-[3-Brom-benzoyl]-dithiocarbamidsäure-methylester $C_9H_8ONBrS_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-thiobenzoesäure und Methylrhodanid auf dem Wasserbade (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

N-[3-Brom-benzoyl]-dithiocarbamidsäure-äthylester $C_{10}H_{10}ONBrS_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Brom-thiobenzoesäure und Äthylrhodanid (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1458). — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol). F: 131°.

N-[3-Brom-benzoyl]-dithiocarbamidsäure-benzylester $C_{15}H_{12}ONBrS_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Brom-thiobenzoesäure und Benzylrhodanid (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1458). — Prismatische Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 113°.

3-Brom-benzaminoessigsäure, [3-Brom-benzoyl]-glycin, 3-Brom-hippursäure $C_9H_8O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Im Organismus des Hundes und weniger vollständig auch in dem des Kaninchens nach Verfütterung von 3-Brom-benzoesäure (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 369). — F: 183°.

3-Brom-benzoesäure-bromamid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Aus 3-Brom-benzamid mit Kaliumhypobromitlösung (FOLIN, *Am.* **19**, 328). — Mikroskopische Nadeln. F: 105°.

3-Brom-benziminoäthyläther $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. Hydrolyse des salzsauren Salzes und Geschwindigkeit der Zersetzung in 3-Brom-benzoesäure-äthylester und Salmiak durch Wasser: MC CRACKEN, *Am.* **39**, 609.

3-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br\cdot CN$. *B.* Siehe 3-Brom-benzoesäure. Bei der Destillation von 1 Tl. 3-Brom-benzoesäure mit 1,8 Tln. Rhodanblei (SCHÖPFF, *B.* **23**,

3437). Aus 3-Brom-benzamid durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid (ENGLER, *B.* 4, 708). — Spießige Krystalle. F: 38°; Kp: 225°; leicht löslich in Alkohol und Äther (E.).

3-Brom-benzoat des d-Carvoxims $C_{17}H_{18}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{14}$. *B.* Aus gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) und 3-Brom-benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 404). — Nadeln. F: 142—143°. $[\alpha]_D^{23,6}$: +18,24° (in Chloroform; p = 5,5132).

3-Brom-benzhydrazid, 3-Brom-benzoylhydrazin $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Brom-benzoesäureester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] 58, 190). — Nadeln. F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Chloroform. — $C_7H_7ON_2Br + HCl$. Täfelchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. F: 248°. — $C_6H_4Br\cdot CO\cdot NNa\cdot NH_2$. Täfelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isopropyliden-3-brom-benzhydrazid, Aceton-[3-brom-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Auflösen von 3-Brom-benzhydrazid in Aceton (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] 58, 193). — Nadeln. F: 88,5°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol und Säuren.

Benzal-3-brom-benzhydrazid, Benzaldehyd-[3-brom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Äquimolekulare Mengen Benzaldehyd und 3-Brom-benzhydrazid, gelöst in Wasser, werden kräftig durchgeschüttelt (C., P., *J. pr.* [2] 58, 192). — Nadeln. F: 105°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform.

[2-Oxy-benzal]-3-brom-benzhydrazid, Salicylaldehyd-[3-brom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 3-Brom-benzhydrazid (C., P., *J. pr.* [2] 58, 192). — Nadeln. F: 192°.

Acetyl-3-brom-benzhydrazid, N-Acetyl-N'-[3-brom-benzoyl]-hydrazin $C_9H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 3-Brom-benzhydrazid in Essigsäureanhydrid (C., P., *J. pr.* [2] 58, 192). — Prismen. F: 169°. Sehr wenig löslich in Wasser, Äther und Chloroform, leicht in absol. Alkohol.

N.N'-Bis-[3-brom-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = [C_6H_4Br.CO\cdot NH-]_2$. *B.* Eine Lösung von 3 g 3-Brom-benzhydrazid in wenig Alkohol wird mit 1,8 g Jod versetzt und allmählich erwärmt (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] 58, 194). Aus 3-Brom-benzoylchlorid mit Hydrazinsulfat und Natronlauge (STOLLÉ, JOHANNISSIEN, *J. pr.* [2] 69, 477). — Nadeln (aus Eisessig). F: 265° (C., P.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, wenig löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol und Eisessig (C., P.). — Wird durch anhaltendes Kochen mit Mineralsäuren gespalten (C., P.). Gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 2.5-Bis-[3-brom-phenyl]-1.3.4-oxdiazol $C_6H_4Br\cdot C\underset{N\cdot N}{\overset{O}{<\!\!>}}C\cdot C_6H_4Br$ (ST., J.).

3-Brom-benzazid $C_7H_4ON_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Man löst 5 g 3-Brom-benzhydrazid in heißem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab, versetzt mit $NaNO_2$ und säuert mit Essigsäure an (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] 58, 195). — Farbloses Öl von unerträglichem, zu Tränen reizendem Geruch. Explodiert beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform.

4-Brom-benzoesäure, p-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-toluol mit Chromsäure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 247). Aus 4-Brom-1-äthyl-benzol bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 283) oder Permanganatlösung (SCHRAMM, *B.* 18, 1273). Durch Oxydation von 4-Brom-zimtsäure mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung in Soda (KRAUSS, *B.* 35, 2932). Aus Benzoesäure in verd. wäßr. Lösung mit $KBrO_3$ und Bromwasserstoffsäure unterhalb 70—80° (CLAUS, REH, *A.* 266, 206). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von 4-Brom-phenylsenföl mit Kupferpulver auf 180—200°; man verseift es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 180° (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 717; vgl. SCHÖPFF, *B.* 23, 3438). Die Verseifung des Nitrils erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man es mit 90%iger Schwefelsäure auf 120—130° erhitzt und die so erhaltene Lösung des Amids nach dem Erkalten mit $NaNO_2$ behandelt (SUDBOROUGH, *Soc.* 67, 602). 4-Brom-benzoesäure entsteht auch durch Einw. von CO_2 auf die aus p-Dibrom-benzol, Magnesium und Äther entstehende Lösung, neben 4.4'-Dibrom-benzophenon (BODROUX, *C. r.* 136, 1139; 137, 710; *Bl.* [3] 31, 26) und neben Terephthalsäure (HOUBEN, *B.* 38, 3798). — *Darst.* Man kocht 12 Stdn. lang 150 g 4-Brom-toluol mit 400 g $K_2Cr_2O_7$ und 500 g H_2SO_4, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 84). ERRERA (*G.* 17, 213) verwendet 30 g 4-Brom-toluol, 240 g $K_2Cr_2O_7$, 330 g H_2SO_4 und 360 g H_2O. — Nadeln (aus Äther), Blättchen (aus Wasser oder 90%igem Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 24; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 468). F: 251—253°

(HOUBEN), 250° (JAEGER), 251° (HÜ., OH., PH.), 250—251° (FITTIG, KÖNIG). Löslich in Alkohol, Äther, etwas löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser (HÜ., OH., PH.). 1 Liter Wasser löst bei 25° 0,000284 Grammol. der Säure (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 401). Kryoskopisches Verhalten in absol. H_2SO_4: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 44, in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 371. Bindet bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009; **1909** II, 805). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: MASSOL, *C. r.* **132**, 780; *Bl.* [3] **25**, 369. Beim Erhitzen von 4-Brom-benzoesäure mit PCl_5 wird das Brom zum Teil gegen Chlor ausgetauscht (COHE, ROBINSON, *B.* **40**, 2161). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 232, mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 3224; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 225. Geschwindigkeit der Zersetzung durch Natrium in Alkohol: LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **36**, 474, 492. — $NH_4C_7H_4O_2Br + C_7H_5O_2Br$. Schuppen (FARMER, *Soc.* **83**, 1444). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_7H_5O_2Br$. Nadeln (aus Alkohol), die bei 165° erweichen und bei 170° schmelzen; leicht löslich in Wasser, Alkohol; liefert bei kurzem Kochen N.N'-Bis-[4-brom-benzoyl]-hydrazin (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3241). — $KC_7H_4O_2Br + C_7H_5O_2Br$. Farblose Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol (FARMER). — $AgC_7H_4O_2Br$. Nadeln. In heißem Wasser sehr wenig löslich, in viel Alkohol löslich (HÜ., OH., PH.). — $Ca(C_7H_4O_2Br)_2 + H_2O$. *B.* Man erwärmt 4-Brom-benzoesäure mit Wasser und $CaCO_3$ und verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade (SALZER, *J. pr.* [2] **61**, 164). Täfelchen. — $Ca(C_7H_4O_2Br)_2 + 3H_2O$. *B.* Aus einer konz. Lösung von 4-brom-benzoesaurem Ammonium durch $CaCl_2$ (SALZER). Nadeln. In Wasser schwer löslich. Verliert bei gelinder Wärme $2H_2O$, über 100° noch $1H_2O$. — $Ba(C_7H_4O_2Br)_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Blättchen. In Wasser leicht löslich (HÜ., OH., PH.). — $Pb(C_7H_4O_2Br)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Löslich in Alkohol (OLGIATI, *B.* **27**, 3396).

Methylester $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-benzoesäure mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 591; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 244) oder Schwefelsäure (K.). Aus dem Silbersalz der 4-Brom-benzoesäure mit Methyljodid (OLGIATI, *B.* **27**, 3396). Aus 4-Brom-benzoylchlorid mit heißem Methylalkohol (S., *Soc.* **67**, 591). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Äther). Riecht anisartig (O.), obstartig (RUPE, *B.* **28**, 260). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 19, 23; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 470). F: 81° (RU.), 79—80° (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 212), 79,5° (J.), 78° (S.). D: 1,689 (J.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (O.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali bei 25°: K., *Ph. Ch.* **24**, 248.

Äthylester $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-benzoesäure mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (ERRERA, *G.* **17**, 211). — Flüssig. $Kp_{737,4}$: 262° (korr.).

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-benzoesäure mit linksdrehendem Amylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure (GUYE, BABEL, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **7**, 29; *C.* **1899** I, 467). — $Kp_{724,3}$: 287—290°; D^{16}: 1,2881; n_D: 1,5282. Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung). $[\alpha]_D^{16}$: +4,15°; $[\alpha]_D^{75}$: +3,07° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{23}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. D_4^{20}: 1,2264; $[\alpha]_D$: —70,45° (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238).

Phenylester $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenol und 4-Brom-benzoylchlorid oder [4-Brom-benzoesäure]-anhydrid bei ca. 200° (JACKSON, ROLFE, *Am.* **9**, 86). — Schuppen. F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger in Ligroin.

Tris-[4-brom-benzoat] des Pyrogallols $C_{27}H_{15}O_6Br_3 = (C_6H_4Br \cdot CO \cdot O)_3C_6H_3$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid und Pyrogallol bei 6-stdg. Erhitzen auf 100° (JACKSON, ROLFE, *Am.* **9**, 86). — Tafeln. F: 140°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin.

4-Brom-benzoat der Enolform des Tribenzoylmethans $C_{29}H_{19}O_4Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Analog der Bildung des Benzoats der Enolform des Tribenzoylmethans (S. 168). — Prismen. F: 155—156°; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol; zerfällt beim Erwärmen mit wäßr.-alkoh. Natronlauge in 4-Brom-benzoesäure und Tribenzoylmethan (CLAISEN, *A.* **291**, 105).

[4-Brom-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CO)_2O$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 3 Tln. 4-brom-benzoesaurem Natrium mit 2 Tln. 4-Brom-benzoylchlorid auf 200° (JACKSON, ROLFE, *Am.* **9**, 85). Entsteht als Nebenprodukt bei der Bildung des Acetylbenzoyl-[4-brom-benzoyl]-methans aus Benzoylaceton, gelöst in Äther, 4-Brom-benzoylchlorid und K_2CO_3 (CLAISEN, *A.* **291**, 89 Anm.). — Tafeln (aus Chloroform). F: 218—220° (C.), 212—213° (J., R.). Fast unlöslich in Äther, CS_2 und Eisessig, schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Chloroform (J., R.).

Bis-[4-brom-benzoyl]-peroxyd $C_{14}H_8O_4Br_2 = [C_6H_4Br\cdot CO\cdot O-]_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid, gelöst in viel Aceton, mit alkal. Wasserstoffsuperoxydlösung (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1047). — Krystalle (aus Ligroin oder Essigester). Verpufft bei 152°.

4-Brom-benzoylchlorid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Br\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Brom-benzoesäure durch Erwärmen mit PCl_5 (HÜBNER, RAVEILL, *A.* **222**, 178 Anm. 1; SCHOTTEN, *B.* **21**, 2249) oder durch langes Kochen mit einem großen Überschuß von $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 779). — Nadeln (aus Petroläther). F: 42° (SCH.), 41° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 591). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 245—247° (JACKSON, ROLFE, *Am.* **9**, 85). Kp_{102}: 174° (SCH.); Kp_{50}: 154—155° (SU.); Kp_{17}: 132—135° (MONTAGNE, *R.* **27**, 336). Leicht löslich in Benzol und Ligroin (J., RO.).

4-Brom-benzamid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid mit Ammoniak (JACKSON, ROLFE, *Am.* **9**, 87). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 190° (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2249), 189,5° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290), 186° (J., ROLFE). Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin, CS_2 (REM., REID), schwer löslich in absol. Äther, löslich in Eisessig und heißem Wasser (REM., REID), ziemlich leicht löslich in Alkohol (SCH.), reichlich in Chloroform (REM., REID). — Geschwindigkeit der Verseifung beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure: SUDBOROUGH, JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 232; beim Erwärmen mit Salzsäure auf 100°: REM., REID, *Am.* **21**, 324; mit Barytwasser auf 100°: REID, *Am.* **24**, 416.

4-Brom-benzoesäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-4-brom-benzamid $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus alkal. Dimethylaminlösung mit 4-Brom-benzoylchlorid in Benzol (v. BRAUN, *B.* **37**, 2816). — Krystalle (aus Äther). F: 72°; löslich in Wasser und verd. Säuren, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (v. B.). — Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170° Methylchlorid und 4-Brom-benzonitril (v. B.; MERCK, D. R. P. 168728; *C.* **1906 I**, 1469).

N-[4-Brom-benzoyl]-harnstoff $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid und Harnstoff durch Erhitzen auf 150—155° (JOHNSON, JAMIESON, *Am.* **35**, 307). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 236—237° unter Aufbrausen. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

N.N'-Bis-[4-brom-benzoyl]-harnstoff $C_{15}H_{10}O_3N_2Br_2 = [C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus S-Methyl-N.N'-bis-[4-brom-benzoyl]-isothioharnstoff (s. u.) beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (JOHNSON, JAMIESON, *Am.* **35**, 307). Durch Versetzen einer siedenden Lösung von 4.5-Bis-[4-brom-phenyl]-glyoxalon $\begin{matrix} C_6H_4Br\cdot C\cdot NH \\ \| \\ C_6H_4Br\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3572) in Eisessig mit einer heißen Lösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig (BILTZ, *B.* **41**, 1759). Man läßt eine Lösung von 4.5-Bis-[4-brom-phenyl]-glyoxalon und Brom in Eisessig ½ Stde. stehen, fällt mit Wasser, verreibt die abfiltrierte Fällung mit 2n-NaOH und verdünnt mit siedendem Wasser (B., *B.* **41**, 1760; *A.* **368**, 268). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 250° (korr.), bei langsamem Erhitzen bei 245—247° (korr.), in beiden Fällen nicht ganz scharf und unter Bildung von 4-Brom-benzonitril (B.). Sehr wenig löslich oder unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Eisessig, leicht in Nitrobenzol (B.). — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kali unter Bildung von 4-Brom-benzoesäure verseift (B.).

N-[4-Brom-benzoyl]-dithiocarbamidsäure-methylester $C_9H_8ONBrS_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-monothiobenzoesäure und Methylrhodanid beim Erwärmen (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1459). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 152°.

N-[4-Brom-benzoyl]-dithiocarbamidsäure-äthylester $C_{10}H_{10}ONBrS_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-monothiobenzoesäure und Äthylrhodanid (J., *Am. Soc.* **28**, 1459). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

S-Methyl-N.N'-bis-[4-brom-benzoyl]-isothioharnstoff $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2S = C_6H_4Br\cdot CO\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von 4-Brom-benzoylchlorid und Kalilauge auf S-Methyl-isothioharnstoff (JOHNSON, JAMIESON, *Am.* **35**, 306). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 178° (unter geringem Aufbrausen). — Wird beim Kochen mit Alkali vollkommen zersetzt. Wird beim Kochen mit HBr in Methylmercaptan und N.N'-Bis [4-brom-benzoyl]-harnstoff gespalten.

4-Brom-benzaminoessigsäure, [4-Brom-benzoyl]-glycin, 4-Brom-hippursäure $C_9H_8O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harn neben 4-Brom-benzoesäure beim Füttern eines Hundes (PREUSSE, *H.* **5**, 63) oder Kaninchens (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 369) mit 4-Brom-toluol auf. Das Nitril der 4-Brom-hippursäure bildet sich bei Einw. von 4-Brom-benzoylchlorid auf Aminoacetonitril in alkal. Lösung; man führt es mit alkoh. Salzsäure in 4-Brom-hippursäure-äthylester über und verseift diesen durch Erhitzen mit Natronlauge oder 20%iger Schwefelsäure (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1646). — Nadeln (aus Wasser).

F: 162° (K., HA.). Unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in kaltem Wasser (P.), schwer löslich in Ligroin (K., HA.), leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (P.). — $Ba(C_9H_7O_3NBr)_2$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (P.).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe 4-Brom-hippursäure. — Nadeln (aus Ligroin). F: 123°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Ligroin (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1647).

Nitril $C_9H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Siehe 4-Brom-hippursäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°; schwer löslich in Äther, Benzol (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1646). — Wird von 5%iger Schwefelsäure auch bei 6-stdg. Kochen nicht angegriffen, von konz. Schwefelsäure dagegen unter Abspaltung von 4-Brom-benzoesäure verseift (K., H.). Mit alkoh. Salzsäure entsteht 4-Brom-hippursäure-äthylester (K., H.).

δ-[4-Brom-benzamino]-n-valeriansäure $C_{12}H_{14}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von (10 Tln.) N-[4-Brom-benzoyl]-piperidin durch (8 Tle.) $KMnO_4$ (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2250). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 180—181°. Kaum löslich in Wasser, schwer in absol. Äther. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid, das durch heiße Alkalien wieder in die Säure übergeführt wird. — $Ba(C_{12}H_{13}O_3NBr)_2$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Brom-benzchloriminomethyläther $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br\cdot C(:NCl)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HClO auf 4-Brom-benziminomethyläther, erhalten aus 4-Brom-benzonitril (HILPERT, *Am.* **40**, 187). — Nadeln oder Platten. F: 60°.

4-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br\cdot CN$. *B.* Bei der Destillation von 4-Brom-benzoesäure mit Rhodanblei (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3437). Aus N.N-Dimethyl-4-brom-benzamid durch Erhitzen mit PCl_5 auf 170° (v. BRAUN, *B.* **37**, 2816; MERCK, D. R. P. 168728; *C.* **1906 I**, 1469). Weitere Bildung s. bei 4-Brom-benzoesäure (S. 351). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 113°; Kp: 235—237°; mit Wasserdampf flüchtig (SCH.).

4-Brom-benzoat des d-Carvoxims $C_{17}H_{18}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{14}$. *B.* Aus gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) und 4-Brom-benzoylchlorid in Benzol (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 404). — Nadeln. F: 72°. $[\alpha]_D^{23}$: +14,90° (in Chloroform; p = 5,4965).

4-Brom-benzhydrazid, 4-Brom-benzoylhydrazin $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzoesäureester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 199). — *Darst.* Man erhitzt 10 g 4-Brom-benzoesäure-äthylester und 8,2 g 50%ige wäßr. Hydrazinhydratlösung mit 12 ccm 95%igem Alkohol am Rückflußkühler (KAHL, *C.* **1904 II**, 1493). — Prismen. F: 164° (C., P.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol (C., P.; KA.). — Liefert mit Aldosen Hydrazone, mit Ketosen nicht (KA.) und eignet sich daher zum Nachweis ersterer (KA.; KENDALL, SHERMAN, *Am. Soc.* **30**, 1451). — $C_7H_7ON_2Br + HCl$. Nadeln. F: 262°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., P.).

Isopropyliden-4-brom-benzhydrazid, Aceton-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzhydrazid und Aceton (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 200). — Nadeln (aus Aceton). F: 194,5°.

Benzal-4-brom-benzhydrazid, Benzaldehyd-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-benzhydrazid, gelöst in Wasser, beim Schütteln mit der gleichmolekularen Menge Benzaldehyd (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 200). — Prismen. F: 235°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser und Äther.

l-Arabinose-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{12}H_{15}O_5N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus l-Arabinose und 4-Brom-benzhydrazid beim Erhitzen in alkoh. oder essigsaurer Lösung (KAHL, *C.* **1904 II**, 1493). — Krystallinischer Niederschlag. Zersetzungspunkt 215—216°. Sehr wenig löslich in allen üblichen Solvenzien, schwer in kaltem Pyridin.

l-Xylose-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{12}H_{15}O_5N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus l-Xylose und 4-Brom-benzhydrazid beim Erhitzen in essigsaurer Lösung (KAHL, *C.* **1904 II**, 1493). — Zersetzungspunkt 258—260°. Unlöslich in allen gebräuchlichen Solvenzien.

d-Glykose-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{13}H_{17}O_6N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Glykose und 4-Brom-benzhydrazid beim Erhitzen in alkoh. oder essigsaurer Lösung (KAHL, *C.* **1904 II**, 1493). — Krusten. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 200—202°, bei schnellem Erhitzen bei 206—207°. Leicht löslich in Pyridin, sonst schwer löslich.

d-Mannose-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{13}H_{17}O_6N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Mannose und 4-Brom-benzhydrazid beim Erhitzen in alkoh.

oder essigsaurer Lösung (KAHL, *C.* **1904** II, 1493). — Prismen. Zersetzungspunkt 205°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

d-Galaktose-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{13}H_{17}O_6N_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus d-Galaktose und 4-Brom-benzhydrazid beim Erhitzen in alkoh. oder essigsaurer Lösung (KAHL, *C.* **1904** II, 1493). — Prismen. Zersetzungspunkt 216°. Unlöslich in den üblichen Solvenzien.

N.N'-Bis-[4-brom-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = [C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Analog der des N.N'-Bis-[2-brom-benzoyl]-hydrazins (S. 349) (STOLLÉ, JOHANNISSIEN, *J. pr.* [2] **69**, 479). Durch kurzes Kochen des Hydrazinsalzes der 4-Brom-benzoesäure (S. 352) (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3241). — Nadeln (aus viel Alkohol), Blätter (aus Eisessig). Schmilzt unscharf bei ca. 300° unter Zersetzung; schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther (ST., J.). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd bezw. Phosphorpentasulfid im Vakuum 2.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) bezw. 2.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.3.4-thiodiazol (ST., J.).

Azin des 4-Brom-benzoesäure-äthylesters, symm. Diäthoxy-bis-[4-brom-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2 = [C_6H_4Br \cdot C(O.C_2H_5):N-]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 5 g Bis-[α-chlor-4-brom-benzal]-hydrazin (s. u.) mit einer Lösung von 2 g Natrium in absol. Alkohol am Rückflußkühler (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 8). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 111°. Löslich in Alkohol und Äther. — Spaltet sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in Hydrazin, 4-Brom-benzoesäure und Alkohol bezw. Äthylchlorid. Mit alkoh. Ammoniak entsteht 3.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol.

Bis-[α-chlor-4-brom-benzal]-hydrazin, symm. Dichlor-bis-[4-brom-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_8N_2Cl_2Br_2 = [C_6H_4Br \cdot CCl:N-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 110 g N.N'-Bis-[4-brom-benzoyl]-hydrazin mit 150 g PCl_5 auf 120°, neben 2.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 1). — Krystalle (aus Äther oder Alkohol). F: 145° (ST., W.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther (ST., W.). Löslich in konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung (ST., W.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von 2.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (ST., W.). Liefert mit alkoh. Ammoniak 3.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol, mit Hydrazinhydrat 3.6-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid (ST., W.), mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung 4-Phenylamino-3.5-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (ST., W.; vgl. ST., *J. pr.* [2] **75**, 416), in Pyridinlösung 1-Phenyl-3.6-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid (Syst. No. 4026) (ST., W.).

4-Brom-benzazid $C_7H_4ON_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von 4-Brom-benzhydrazid mit $NaNO_2$ und Essigsäure (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 201). — Tafeln (aus Aceton). F: 46°. Explodiert bei höherer Temperatur. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther.

3-Chlor-2-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-2-brom-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1266). — Krystalle (aus Benzol). F: 143—144°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlor-2-brom-benzoylchlorid mit l-Menthol (C., R., *Soc.* **85**, 1264). — Kp_{14}: 227—229°. D^{20}: 1,2372. $[\alpha]_D^{20}$: —51,82°.

Chlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Chlor-2-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1265). — F: 40—41°. Kp_{22}: 144—146°.

4-Chlor-2-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (C., R., *Soc.* **85**, 1267; C., SMITHELLS, *Soc.* **105**, 1912, 1913). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155° (C., R.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1264). — Kp_{18}: 221—223°. D^{20}: 1,2723. $[\alpha]_D^{20}$: —58,7°.

Chlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1265). — F: 32—33°. Kp_{29}: 155—156°.

5-Chlor-2-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-2-brom-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (C., R., *Soc.* **85**, 1267). Man reduziert 5-Chlor-2-nitro-benzoesäure mit Sn + HCl und ersetzt in der entstandenen Chloraminobenzoesäure die NH_2-Gruppe nach dem SANDMEYERschen Verfahren durch Brom (C., R.). — Krystalle (aus Benzol). F: 153° (C., SMITHELLS, *Soc.* **105**, 1910). Leicht löslich in Alkohol (C., R.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 5-Chlor-2-brom-benzoylchlorid und l-Menthol (C., R., *Soc.* **85**, 1264). — F: 36,5—37,5°. Kp_{17}: 221—222°. D^{20}: 1,2677. $[\alpha]_D^{20}$: —55,68°.

Chlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot COCl$. *B.* Aus 5-Chlor-2-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1265). — F: 34—35°. Kp_{23}: 146—147°.

6-Chlor-2-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (C., R., *Soc.* **85**, 1268; C., SMITHELLS, *Soc.* **105**, 1913). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 143—144°; leicht löslich in Alkohol (C., R.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-benzoylchlorid und l-Menthol (C., R., *Soc.* **85**, 1264, 1268). — F: 144—145°. $[\alpha]_D^{20}$: —8,7° (in 22,8%iger Benzollösung).

Chlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot COCl$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1265). — F: 30°. Kp_{24}: 145—147°.

2-Chlor-3-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-3-brom-toluol mit HNO_3 (C., R., *Soc.* **85**, 1266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-3-brom-benzoylchlorid mit l-Menthol (C., R., *Soc.* **85**, 1264). — F: 31—32°. Kp_{22}: 237—239°. D^{20}: 1,2582. $[\alpha]_D^{20}$: —46,18°.

Chlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Chlor-3-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1265). — F: 41—42°. Kp_{25}: 150—152°.

4-Chlor-3-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-3-brom-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (C., R., *Soc.* **85**, 1269; C., SMITHELLS, *Soc.* **105**, 1912). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214°; ziemlich löslich in Alkohol (C., R.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Chlor-3-brom-benzoylchlorid und l-Menthol (C., R., *Soc.* **85**, 1264). — F: 35—36°. Kp_{10}: 223—225°. D^{20}: 1,2854. $[\alpha]_D^{20}$: —59,15°.

Chlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Chlor-3-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1265). — F: 37—38°.

5-Chlor-3-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (C., R., *Soc.* **85**, 1269). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 189—190°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-benzoylchlorid und l-Menthol (C., R., *Soc.* **85**, 1264). — Kp_{21}: 226—228°. D^{20}: 1,2444. $[\alpha]_D^{20}$: —62,9°.

Chlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot COCl$. *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1265). — F: 33—34°. Kp_{19}: 149—151°.

6-Chlor-3-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-brom-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1267). — Krystalle (aus Eisessig). F: 155—156° (Co.; R.). Leicht löslich in Alkohol (Co., R.).

Vielleicht identisch mit vorstehender Säure ist die Chlorbrombenzoesäure, die CLAUS (*B.* **5**, 656) bei der Einw. von Brom auf eine heiße Lösung von 2-chlor-benzoesaurem Silber erhielt. — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 151°, verflüchtigt sich aber schon bei 130° in kleinen Mengen und sublimiert oberhalb 160°. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. 1 Tl. löst sich bei 21° in 380 Tln. Wasser. — $KC_7H_3O_2ClBr + H_2O$. — $Ca(C_7H_3O_2ClBr)_2 + 2H_2O$. Prismen. In Wasser leicht löslich. — $Ba(C_7H_3O_2ClBr)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

6-Chlor-3-brom-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 6-Chlor-3-brom-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1264). — F: 34—35°. Kp_{20}: 224°. D^{20}: 1,2764. $[\alpha]_D^{20}$: —50,91°.

6-Chlor-3-brom-benzoylchlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot COCl$. *B.* Aus 6-Chlor-3-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1263). — Kp_{19}: 147°.

2-Chlor-4-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (C., R., *Soc.* **85**, 1266; C., SMITHELLS, *Soc.* **105**, 1908). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167° (C., R.). Ziemlich löslich in Alkohol (C., R.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-benzoylchlorid und l-Menthol (C., R., *Soc.* **85**, 1264). — Kp_{18}: 224—226°. D^{20}: 1,2683. $[\alpha]_D^{20}$: —54, 57°.

Chlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1265). — F: 35—36°. Kp_{22}: 152—153°.

Nitril $C_7H_3NClBr = C_6H_3ClBr\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen gleicher Mengen Brombenzoesäuresulfinid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4277) und PCl_5 im Druckrohr auf 200° (Blanchard, *Am.* **30**, 516). — Nadeln. F: 51—61°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Ligroin.

Br·C_6H_3<CO>NH / <SO_2>

3-Chlor-4-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr = C_6H_3ClBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-4-brom-toluol durch Oxydation mit HNO_3 (Cohen, Raper, *Soc.* **85**, 1269; C., Smithells, *Soc.* **105**, 1908). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218° (C., R.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3-Chlor-4-brom-benzoylchlorid und l-Menthol (C., R., *Soc.* **85**, 1264). — F: 46—47°. Kp_{18}: 225—227°. D^{20}: 1,2866. $[\alpha]_D^{20}$: —55,67°.

Chlorid $C_7H_3OCl_2Br = C_6H_3ClBr\cdot COCl$. *B.* Aus 3-Chlor-4-brom-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—140° (C., R., *Soc.* **85**, 1265). — F: 58—59°.

2.5(?)-Dichlor-4-brom-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5(?)-Dichlor-4-brom-toluol (Bd. V, S. 307) mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 200° (Willgerodt, Salzmann, *J. pr.* [2] **39**, 480). — Nadeln. F: 168°. — $AgC_7H_2O_2Cl_2Br$. Nadeln (aus heißem Wasser). — $Ba(C_7H_2O_2Cl_2Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-4-brom-benzoesäure $C_7H_2O_2Cl_3Br = C_6HCl_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Bei 50-stdg. Erhitzen von 2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-4-brom-toluol (Bd. V, S. 307) mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 200—220° (Willgerodt, Salzmann, *J. pr.* [2] **39**, 483). — Nadeln. F: 152°. — $AgC_7HO_2Cl_3Br$. Nadeln (aus Wasser). In kochendem Wasser sehr wenig löslich. — $Ba(C_7HO_2Cl_3Br)_2$. Nadeln.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-brom-benzoesäure $C_7HO_2Cl_4Br = C_6Cl_4Br\cdot CO_2H$. *B.* In kleiner Menge bei 50-stdg. Erhitzen von 2.3.5.6-Tetrachlor-4-brom-toluol (Bd. V, S. 307) mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 200—220° (Willgerodt, Salzmann, *J. pr.* [2] **39**, 484). — F: 198°. Sehr schwer löslich in Wasser.

2.3-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dibrom-toluol mit verd. Salpetersäure auf 130° (Nevile, Winther, *B.* **13**, 965). Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäure mit Brom und Wasser auf 260°, neben 2.5-Dibrom-benzoesäure (Claus, Lade, *B.* **14**, 1168, 1170). Man führt 3-Brom-2-amino-benzoesäure in Äther durch salpetrige Säure in die entsprechende Diazoaminoverbindung $HO_2C\cdot C_6H_3Br\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2236) über und erwärmt diese mit konz. Bromwasserstoffsäure (Hübner, Beutnagel, *A.* **222**, 104, 105). — Nadeln (aus Wasser). F: 149—150° (Cohen, Zortmann, *Soc.* **89**, 47), 146—148° (N., W.), 148° (Cl., L.), 147° (H., B.). Löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Ligroin (Co., Z.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 Volum rohe konz. Schwefelsäure + 1/3 Volum Wasser) auf 220—230° in CO_2 und o-Dibrombenzol (H., B., *A.* **222**, 114). — $KC_7H_3O_2Br_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Cl., L.). — $HO\cdot CuC_7H_3O_2Br_2$. *B.* Beim Versetzen der Lösung des Bariumsalzes mit Kupferacetat (H., B., *A.* **222**, 106). Schmutziggrüner Niederschlag. — $Ca(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In heißem Wasser leicht löslich (Cl., L.). — $Sr(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (H., B., *A.* **222**, 106). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (Cl., L.). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. 100 Tle. der wäßr. Lösung halten bei 16° 4,2225 Tle. wasserfreies Salz (H., B., *A.* **222**, 106).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-benzoylchlorid und l-Menthol (Cohen, Zortmann, *Soc.* **89**, 50). — F: 52—53°. Destilliert im Vakuum unter geringer Zersetzung. D^{20}: 1,4170. $[\alpha]_D^{20}$: —41,41°.

Chlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-benzoesäure durch PCl_5 (C., Z., *Soc.* **89**, 50). — Krystalle (aus Ligroin). F: 60—62°.

2.4-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-toluol durch Oxydation mit verd. Salpetersäure (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 972; MILLER, *Soc.* **61**, 1033). Das Nitril entsteht aus 2.4-Dibrom-anilin durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumkupfercyanürlösung (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 222; V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1584); man verseift das Nitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° (V. M., S.), durch Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auf 170° im Druckrohr (CL., WE.), oder man führt es durch Erwärmen mit 90 %iger Schwefelsäure auf 120—130° in das Amid über und behandelt dieses in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ (S., *Soc.* **67**, 602). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln oder Tafeln (aus verd. Salpetersäure). F: 172—173° (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 186), 169° (MI.), 168—169° (COHEN, ZORTMANN, *Soc.* **89**, 47), 166,5° (CL., WE.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf; sublimierbar (CL., WE.). — Liefert beim Erhitzen mit Phenolnatrium und Kupferpulver 4-Brom-2-phenoxybenzoesäure (G., CONE). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich (CL., WE.). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 4H_2O$ (MI.).

Methylester $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-benzoylchlorid mit Methylalkohol (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 592). — Nadeln (aus Chloroform). F: 33°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-benzoylchlorid mit l-Menthol (COHEN, ZORTMANN, *Soc.* **89**, 51). — D^{20}: 1,4023. $[\alpha]_D^{20}$: —51,62°.

Chlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-benzoesäure mit PCl_5 (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 592; COHEN, ZORTMANN, *Soc.* **89**, 50). — Prismen (aus Petroläther). F: 48—49° (S.).

Amid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-benzonitril mit 90 %iger Schwefelsäure bei 120—130° (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 602). Aus 2.4-Dibrom-benzoylchlorid mit NH_3 (S.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195° (S.). — Wird durch Erhitzen mit 80 %iger Schwefelsäure auf 170° verseift (S.). Geschwindigkeit der Verseifung durch 75 %ige Schwefelsäure bei 160°: S., JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 232.

Nitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CN$. *B.* Siehe 2.4-Dibrom-benzoesäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 186), 79—80° (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 222).

2.5-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-toluol durch mehrtägiges Erhitzen mit verd. Salpetersäure (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 963; MILLER, *Soc.* **61**, 1031). Durch Erhitzen von 2-Brom-benzoesäure mit Brom und Wasser auf 150° bis 160° (CLAUS, REH, *A.* **266**, 207). Neben 2.3-Dibrom-benzoesäure beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäure mit Brom und Wasser auf 250° (CLAUS, LADE, *B.* **14**, 1170). Aus 5-Brom-2-amino-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (HÜBNER, *B.* **10**, 1705; HÜ., HOLZAPFEL, *A.* **222**, 108). Aus 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol und alkoh. Cyankalium bei 120—140° (v. RICHTER, *B.* **7**, 1146; **8**, 1422). Das Nitril entsteht aus 2.5-Dibrom-anilin durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es mit KOH oder H_2SO_4 (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 223). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 153° (HÜ.; MI.), 151—153° (NE., WI.), 151° bis 152° (v. RI., *B.* **7**, 1147; COHEN, ZORTMANN, *Soc.* **89**, 47). Mit Wasserdampf flüchtig (HÜ., HO.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig (HÜ., HO.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 Volum rohe konz. Schwefelsäure + $^1/_3$ Volum Wasser) auf 220—230° in CO_2 und p-Dibrom-benzol (HÜ., HO., *A.* **222**, 113). — $KC_7H_3O_2Br_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (HÜ., HO.). — $Ca(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Undeutliche Krystalle. In Wasser sehr leicht löslich (v. RI., *B.* **7**, 1146). — $Ca(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$ (lufttrocken). Nadeln (HÜ., HO.). — $Sr(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (HÜ., HO.). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln oder Blättchen (aus 90 %igem Alkohol) (HÜ., HO.). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (CLAUS, LADE). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser). In Wasser leicht löslich (v. RI., *B.* **7**, 1146). — $Zn(C_7H_3O_2Br_2)_2$. Nadeln. In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem (HÜ., HO.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ZORTMANN, *Soc.* **89**, 51). — F: 42—44°. D^{20}: 1,3821. $[\alpha]_D^{20}$: —50,96°.

Chlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-benzoesäure und PCl_5 (C., Z., *Soc.* **89**, 51). — F: 39—41°.

Nitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CN$. *B.* Siehe 2.5-Dibrom-benzoesäure. — Sublimiert in Nädelchen. F: 132° (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 222).

2.6-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 2.6-Dibrom-anilin durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazonium-

chloridlösung mit Kaliumkupfercyanür (CLAUS, WEIL, *A*. **269**, 220; V. MEYER, SUDBOROUGH, *B*. **27**, 1585); man verseift es durch Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auf 170° im Druckrohr (CL., W.), durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° im Druckrohr (V. ME., S.) oder man führt es durch Erwärmen mit 90%iger Schwefelsäure auf 120—130° in das Amid über und behandelt letzteres in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ (S., *Soc*. **67**, 602). — Nadeln (aus Wasser). F: 146,5° (V. ME.; *B*. **28**, 1255), 146—147° (COHEN, ZORTMANN, *Soc*. **89**, 47). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (CL., W.). Reichlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (CL., W.). — Läßt sich durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in der Kälte nicht verestern (V. ME., S., *B*. **27**, 1585; V. ME.), gibt aber beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 135° im Druckrohr geringe Mengen Ester; Geschwindigkeit dieser Esterbildung: MICHAEL, OECHSLIN, *B*. **42**, 324. — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (CL., W.).

Methylester $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B*. Aus 2.6-Dibrom-benzoylchlorid mit siedendem Methylalkohol (SUDBOROUGH, *Soc*. **67**, 595). — Platten. F: 78°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B*. Aus 2.6-Dibrom-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ZORTMANN, *Soc*. **89**, 51). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151° bis 152°. $[\alpha]_D^{20}$: —4,68° (3,9104 g in 25,07 ccm Benzol).

Chlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot COCl$. *B*. Aus 2.6-Dibrom-benzoesäure mit PCl_5 (SUDBOROUGH, *Soc*. **67**, 594; COHEN, ZORTMANN, *Soc*. **89**, 51). — Platten oder Nadeln (aus Petroläther). F: 46° (S.), 39—42° (C., Z.). — Wird durch verd. Natronlauge erst beim Kochen verseift (S.).

Amid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B*. Siehe 2.6-Dibrom-benzoesäure. — Nadeln (aus Wasser). F: 192° (SUDBOROUGH, *Soc*. **67**, 603). — Geschwindigkeit der Verseifung mit 75%iger Schwefelsäure bei 160—170°: S., JACKSON, LLOYD, *Soc*. **71**, 232.

Nitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot CN$. *B*. Siehe 2.6-Dibrom-benzoesäure. — Nadeln. F: 151°; sublimierbar; mit Wasserdampf flüchtig (CLAUS, WEIL, *A*. **269**, 220).

3.4-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO_2H$. *B*. Aus 3.4-Dibrom-toluol durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (HÜBNER, BURGHARD, *B*. **8**, 560; NEVILE, WINTHER, *B*. **13**, 970) oder mit Salpetersäure (MILLER, *Soc*. **61**, 1033). In geringer Menge beim Erhitzen von 5 g Benzoesäure mit 13,1 g Brom und Wasser auf 200—230° (HÜBNER, ANGERSTEIN, *A*. **158**, 10; vgl. CLAUS, REH, *A*. **266**, 203). Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzoesäure mit Brom auf 270—290° (HALBERSTADT, *B*. **14**, 908). Aus 4-Brom-3-amino-benzoesäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom (HÜ., BU., *B*. **8**, 558; HÜ., BU., BEUTNAGEL, *A*. **222**, 184). — Nadeln (aus Wasser); Tafeln (aus Alkohol). F: 232—233° (N., W.), 232° (M.), 229—230° (HÜ., BU., *B*. **8**, 559; HÜ., BU., BE.; COHEN, ZORTMANN, *Soc*. **89**, 47), 228° (HA., *B*. **14**, 908). Sublimierbar (A.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (HÜ., A.; HA., *B*. **14**, 908). — $HO\cdot CuC_7H_3O_2Br_2$. Hellblaugrüner Niederschlag; unlöslich in Wasser (HÜ., BU.; HÜ., BU., BE.). — $AgC_7H_3O_2Br_2$. Gallerte, die in der Flüssigkeit dicht wird; schwer löslich in kochendem Wasser (HÜ., BU.; HÜ., BU., BE.). — $Sr(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Etwas löslicher als das Bariumsalz (HÜ., BU., BE.). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. 1000 Tle. Wasser von 16° enthalten 5,413 Tle. wasserfreies Salz (HÜ., BU., BE.).

Äthylester $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Aus dem Silbersalz der 3.4-Dibrom-benzoesäure mit Äthyljodid bei 160° (HÜBNER, BURGHARD, *B*. **8**, 559; HÜ., BU., BEUTNAGEL, *A*. **222**, 187). — Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 38—38,5°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B*. Aus dem 3.4-Dibrom-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ZORTMANN, *Soc*. **89**, 52). — F: 41,43°. Im Vakuum destillierbar. D^{20}: 1,4258. $[\alpha]_D^{20}$: —55,18°.

Chlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot COCl$. *B*. Aus 3.4-Dibrom-benzoesäure und PCl_5 (C., Z., *Soc*. **89**, 52). — F: 64—66°.

Amid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B*. Aus 3.4-Dibrom-benzoylchlorid mit Ammoniak (HÜBNER, BURGHARD, *B*. **8**, 560; HÜ., BU., BEUTNAGEL, *A*. **222**, 187). — Nadeln (aus Wasser). F: 151,5°.

3.5-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO_2H$. *B*. Aus 3.5-Dibrom-toluol durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (NEVILE, WINTHER, *B*. **13**, 967). Beim Behandeln einer Lösung von 5-Brom-3-amino-benzoesäure in Eisessig und Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) mit salpetriger Säure (HÜBNER, HESEMANN, KÖHLER, *A*. **222**, 171). Aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure durch Behandlung in siedendem Alkohol mit Stickoxyden (aus $As_2O_3 + HNO_3$) (BOGERT, HAND, *Am. Soc*. **25**, 942) oder durch Diazotieren und Erhitzen der Diazolösung mit einer alkal. Natriumstannitlösung (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc*. **30**, 1904;

Ph. Ch. **66**, 287). Aus 3.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure in siedendem Alkohol mit Stickoxyden (aus As_2O_3 + HNO_3) (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 4; SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 593). Das Nitril entsteht aus 3.5-Dibrom-anilin durch Austausch von NH_2 gegen CN in üblicher Weise (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 223); man verseift es durch Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auf 170° (CL., W.; BO., HA.). 3.5-Dibrom-benzoesäure entsteht aus 2.4-Dibrom-1-nitro-benzol mit alkoh. Cyankalium bei 250° (v. RICHTER, *B.* **8**, 1423). — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Alkohol). F: 219,5—220,5° (korr.) (BO., HA.), 214,5—215,5° (Ro., PR.), 213—214° (HÜ., HE., KÖ.; COHEN, ZORTMANN, *Soc.* **89**, 47), 208—210° (N., WI.), 209° (BE., G.; CL., WE.), 208—209° (v. RI.). Sublimiert in Nadeln (CL., WE.). In Wasser sehr schwer löslich, äußerst leicht in Alkohol (BE., G.); leicht in Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzol (HÜ., HE., KÖ.). Bindet bei 14—15° 2 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 805). — Wird durch Natriumamalgam in Benzoesäure übergeführt (BE., G.). — $NaC_7H_3O_2Br_2$ + H_2O. Nadeln (BE., G.). — $Ca(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht löslich (HÜ., HE., KÖ.). — $Ca(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 6H_2O$. Krystalle. In Wasser ziemlich schwer löslich (BE., G.). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Gelbliche Nadeln (BO., HA.). — $Ba(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 4H_2O$ (BE., G.; HÜ., HE., KÖ.; CL., W.). In kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht löslich (HÜ., HE., KÖ.). — $Cd(C_7H_3O_2Br_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (HÜ., HE., KÖ.).

Methylester $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-benzoesäure mit Methylalkohol + HCl (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 594). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ZORTMANN, *Soc.* **89**, 52). — D^{20}: 1,4114. $[\alpha]_D^{20}$: —54,57°.

Chlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-benzoesäure und PCl_5 (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 593; COHEN, ZORTMANN, *Soc.* **89**, 52). — Nadeln. F: 41—42° (C., Z.), 41° (S.). Kp_{45}: 189° (S.).

Amid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-benzoylchlorid mit wäßr. Ammoniak (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 594; S., JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 230). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 187° (S.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in siedendem Wasser (S., J., L.). — Geschwindigkeit der Verseifung beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure und beim Erhitzen mit 75%iger Schwefelsäure auf 160°: S., J., L.

Nitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CN$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzonitril in siedender alkoh. Lösung durch Stickoxyde (aus $As_2O_3 + HNO_3$) (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **25**, 941). Weitere Bildung s. bei 3.5-Dibrom-benzoesäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 96,5—97° (korr.) (B., H.). Sublimierbar; mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 223).

6-Chlor-2.4-dibrom-benzoesäure $C_7H_3O_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2.4-dibrom-toluol (Bd. V, S. 309) mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 150—200° (WILLGERODT, SALZMANN, *J. pr.* [2] **39**, 482). — F: 182°.

2.3.5-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren und Verkochen mit Kupferbromür (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1904; *Ph. Ch.* **66**, 286). — Gelbe krystallinische Substanz. F: 193,5°. Löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Veresterung beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 183°: R., P.

2.4.5-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HÜBNER, ULRICH, *A.* **222**, 191. — *B.* Aus 4.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure (Syst. No. 1903) durch Diazotieren und Behandlung der Diazoverbindung mit HBr (H., *B.* **10**, 1706). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (H.). In Wasser kaum löslich (H.). — $Ba(C_7H_2O_2Br_3)_2 + 5H_2O$. Leicht löslich (H.).

2.4.6-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (HÜBNER, *B.* **10**, 1708). Das Nitril entsteht aus 2.4.6-Tribrom-anilin durch Diazotierung in Salzsäure und Erhitzen der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumkupfercyanürlösung; man verseift es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200—230° (SUDBOROUGH, *B.* **27**, 513; WEGSCHEIDER, *M.* **18**, 218); als Nebenprodukte entstehen bei dieser Reaktion 2-Chlor-1.3.5-tribrom-benzol und 2.4.6-Trichlor-anilin (WEGSCHEIDER, *M.* **18**, 217). Man kann das Nitril auch durch Erhitzen mit mäßig verd. Schwefelsäure in das Amid überführen und dieses durch Behandlung mit $NaNO_2$ in mäßig verd. Schwefelsäure in die Säure verwandeln (SUDBOROUGH, JACKSON, LLOYD,

Soc. 71, 230; MONTAGNE, *R.* 27, 351). — Prismen (aus Wasser). F: 194° (Mo.), 188—189° (WEG., *M.* 18, 218), 187° (SU.), 186,5° (HÜ.). 1000 ccm Wasser lösen bei 100° $5^1/_2$ g, bei 15° $3^1/_2$ g (WEG., *M.* 18, 218). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,9 \times 10^{-2}$ (WEG., *M.* 23, 345). Bindet 2 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* 1909 II, 805). — Bleibt bei 30-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure unverändert (HERZIG, *M.* 19, 93). Läßt sich durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern (V. MEYER, *B.* 27, 511; V. ME., S., *B.* 27, 1580; V. ME., *B.* 28, 1259). Beim Erhitzen von 2 g 2.4.6-Tribrom-benzoesäure mit 10 ccm Methylalkohol und 20 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbade werden ca. 12% Ester gebildet (WEG., *M.* 18, 652). Bei Behandlung des Kaliumsalzes in Wasser mit 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat entstehen ca. 46% Ester (WERNER, SEYBOLD, *B.* 37, 3659). Beim Eintragen einer methylalkoholischen Lösung von 2.4.6-Tribrom-benzoesäure in eine äther. Lösung von Diazomethan erfolgt quantitative Veresterung (v. PECHMANN, *B.* 31, 502). 2.4.6-Tribrom-benzoesäure wird bei 100-stdg. Erhitzen mit der 20-fachen Menge absol. Alkohols auf 216° quantitativ in den Äthylester übergeführt (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* 30, 1897; *Ph. Ch.* 66, 278). — $Ba(C_7H_2O_2Br_3)_2 + 5^1/_2 H_2O$. Tafeln (HÜ.). — Trimethylaminsalz $C_3H_9N + C_7H_3O_2Br_3$. Platten (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 220°, unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Benzol, mäßig in Wasser, leicht in heißem Alkohol (LLOYD, SU., *Soc.* 75, 592). — Tripropylaminsalz $C_9H_{21}N + C_7H_3O_2Br_3$. Prismen (aus Benzol-Petroläther). F: 110°, leicht löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, heißem CS_2, kaltem Aceton (L., SU.).

Methylester $C_8H_5O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid durch Kochen mit Methylalkohol (SUDBOROUGH, *Soc.* 67, 597). Weitere Bildungen s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 68—69° (v. P., *B.* 31, 502), 68° (WERNER, SEYBOLD, *B.* 37, 3660), 67° (SU.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (W., SE.).

Chlorid $C_7H_2OClBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzoesäure mit PCl_5 (SUDBOROUGH, *Soc.* 67, 596). — Platten (aus Petroläther). Triklin pinakoidal (JAEGER, *R.* 27, 351). F: 48,5° (MONTAGNE, *R.* 27, 351), 47° (S.). Mit Wasserdampf flüchtig (S.). — Wird durch verd. Natronlauge erst beim Kochen verseift (S.).

Amid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des 2.4.6-Tribrom-benzonitrils mit verd. Schwefelsäure (20 ccm konz. Schwefelsäure + 15 ccm Wasser) (MONTAGNE, *R.* 27, 349) oder beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 160° (SUDBOROUGH, JACKSON, LLOYD, *Soc.* 71, 230). Aus 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid beim Erwärmen mit Ammoniakwasser (S., *Soc.* 67, 597). — Monoklin prismatisch (JAEGER, *R.* 27, 350). F: 195° (MONTAGNE, *R.* 27, 350), 193—194° (S., JA., L.), 191—192° (WHEELER, *Am.* 23, 469). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, mäßig in siedendem Wasser (S., JA., L.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 75%ige Schwefelsäure bei 160°: S., JA., L. — Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_7H_4ONBr_3 + NaOH$. *B.* Aus 4 g 2.4.6-Tribrom-benzamid in 150 ccm Benzol mit 0.3 g Natriumhydroxyd (WH.). Mikrokrystallinisch.

Dimethylamid $C_9H_8ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid und Dimethylamin in wäßr.-methylalkoholischer Lösung (WHEELER, *Am.* 23, 470). — Prismen (aus Benzol-Petroläther). F: 85—86°.

Nitril $C_7H_2NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CN$. *B.* Siehe 2.4.6-Tribrom-benzoesäure. — Nadeln (aus Alkohol); Krystalle (aus Aceton). Monoklin domatisch (JAEGER, *R.* 27, 347). F: 128° (MONTAGNE, *R.* 27, 348), 127° (SUDBOROUGH, JACKSON, LLOYD, *Soc.* 71, 230). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser (S., JA., L.). — Wird bei 160° durch 60%ige Schwefelsäure nicht angegriffen, durch 80%ige Schwefelsäure leicht zum Amid verseift (S., JA., L.). Wird durch konz. Salzsäure bei 200—230° zu der Säure verseift (S., *B.* 27, 513).

3.4.5-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Brom-benzoesäure mit Brom und Wasser bei 140—160° (REINECKE, *Z.* 1869, 110; vgl. CLAUS, REH, *A.* 266, 205, 208). Durch Erhitzen von 4-Brom-benzoesäure mit Brom und Wasser auf 200° (C., REH, *A.* 266, 207). Aus 3.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure und Verkochen der Lösung mit Kupferbromürlösung (SUDBOROUGH, *B.* 27, 514; *Soc.* 67, 595). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 234—235° (REI.), 235° (C., REH). In siedendem Wasser kaum löslich, leichter in verd. Alkohol oder siedendem Benzol (REI.). Bindet 2 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* 1909 II, 805). — Aus dem Silbersalz entsteht beim Behandeln mit Bromdampf wieder 3.4.5-Tribrom-benzoesäure (REI.). 3.4.5-Tribrom-benzoesäure wird beim Schmelzen mit Kali nicht verändert (REI.). Esterifizierungskonstanten der 3.4.5-Tribrom-benzoseäure beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 183°: ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* 30, 1903; *Ph. Ch.* 66, 286. — $NH_4C_7H_2O_2Br_3$. Nadeln. Schwer löslich (REI.). — $Ca(C_7H_2O_2Br_3)_2 + 5 H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in verd. Alkohol (REI.).

Methylester $C_8H_5O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-benzoesäure durch Veresterung (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 596). Aus 3.4.5-Tribrom-benzoylchlorid durch Kochen mit Methylalkohol (S.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

Äthylester $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-benzoylchlorid durch Erhitzen mit Alkohol (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 596). — Nadeln. F: 126°.

Chlorid $C_7H_2OClBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot COCl$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-benzoesäure mit PCl_5 (S., *Soc.* **67**, 595). — Nadeln (aus Petroläther). F: 83°.

Amid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-benzoylchlorid mit wäßr. Ammoniak (S., *Soc.* **67**, 596). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 199—200° (S., JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 231). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, schwer in siedendem Wasser (S., J., L.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 75 %ige Schwefelsäure bei 160°: S., J., L.

2.3.4.5-Tetrabrom-benzonitril $C_7HNBr_4 = C_6HBr_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetrabromanilin durch Diazotieren in Salzsäure und Einw. von Kaliumkupfercyanürlösung auf die Diazoniumchloridlösung (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 56). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 124°. — Konnte nicht verseift werden.

2.3.4.6-Tetrabrom-benzoesäure $C_7H_2O_2Br_4 = C_6HBr_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1583; S., *Soc.* **67**, 597). — Nadeln (aus Benzol). F: 179° (S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol, schwer in siedendem Wasser (V. M., S.).

Methylester $C_8H_4O_2Br_4 = C_6HBr_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2.3.4.6-Tetrabrom-benzoesäure mit Methyljodid (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 599). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 77°.

Chlorid $C_7HOClBr_4 = C_6HBr_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-benzoesäure mit PCl_5 (S., *Soc.* **67**, 598). — Prismen (aus Petroläther). F: 58°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Petroläther. Recht beständig gegen siedendes Wasser und Alkalien.

Nitril $C_7HNBr_4 = C_6HBr_4 \cdot CN$. *B.* Aus dem diazotierten 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin durch Kaliumkupfercyanürlösung (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). Flüchtig mit Wasserdämpfen. F: 123°. Verwandelt sich durch Sublimation in Blättchen (F: 102°), welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt werden. — Konnte nicht verseift werden.

2.3.5.6-Tetrabrom-benzonitril $C_7HNBr_4 = C_6HBr_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabromanilin durch Austausch von NH_2 gegen CN über die Diazoverbindung (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 65). — Nädelchen. F: 124°.

x.x.x.x-Tetrabrom-benzoesäure $C_7H_2O_2Br_4 = C_6HBr_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Monobrom- und Dibrom-benzophenon-carbonsäure-(2), beim 5-stdg. Erhitzen von Benzophenon-carbonsäure-(2) mit Brom und Wasser auf 180° (KUNCKELL, KNIGGE, *B.* **39**, 195). — Gelbe Blättchen (aus viel Alkohol). F: 295°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

2.3.4.5.6-Pentabrom-benzoesäure, Perbrombenzoesäure $C_7HO_2Br_5 = C_6Br_5 . CO_2H$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-benzoesäure mit Brom und Wasser oberhalb 200° (REINECKE, *Z.* **1869**, 110). — Dünne Blättchen oder breite Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt unter geringer Bräunung bei 234—235°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, wenig löslich in siedendem Benzol. — $NH_4C_7O_2Br_5$. Blättchen. — $Ca(C_7O_2Br_5)_2 + 6 H_2O$. Schuppen (aus verd. Alkohol).

Nitril $C_7NBr_5 = C_6Br_5 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit jodhaltigem Brom auf 150°, dann auf 200° und zuletzt auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* **16**, 2892). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimiert nicht ganz unzersetzt. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol oder Äther, wenig in heißem Benzol oder CS_2. — Wird von Chlorwasserstoff-Eisessig bei 200° kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoh. Alkali auf 180—200° werden NH_3 und Alkalibromid gebildet.

d) Jod-Derivate.

2-Jod-benzoesäure, o-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Jod-toluol mit verd. Salpetersäure (KEKULÉ, *B.* **7**, 1007; EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2878). Aus 2-Amino-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (GRIESS, *B.* **4**, 521; v. RICHTER, *B.* **4**, 554). Aus m-Jod-nitrobenzol und alkoh. Cyankalium bei 200° (v. RI., *B.* **4**, 553; **8**, 1418). Findet sich im Blute des Hundes nach Verfütterung von jodiertem Ovalbumin (MOSSE, NEUBERG, *H.* **37**, 438). — *Darst.* Man verreibt 13,7 g 2-Amino-benzoesäure mit 100 ccm verd. Schwefelsäure, diazotiert unter guter Kühlung mit einer Lösung von 7,5 g $NaNO_2$ in 10 ccm Wasser, gießt die Lösung in eine Mischung von 25 g KI, 25 ccm verd. Schwefelsäure und wenig Wasser und kocht einige Zeit (WACHTER, *B.* **26**, 1744). Zur Reinigung führt man die Säure in ihren Äthylester über und verseift diesen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1272). — Nadeln (aus Wasser). F: 162° (W.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (GR.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 372. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 769,4 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1099). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,4\times10^{-3}$, bei 50°: $9,3\times10^{-4}$, bei 99°: $4,2\times10^{-4}$ (SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 522; vgl. OSTWALD, *B.* **26**, 1359). 2-Jod-benzoesäure bindet 2 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: MASSOL, *C. r.* **132**, 781; *Bl.* [3] **25**, 196. — Geht beim Auflösen in rauchender Salpetersäure in 2-Jodoso-benzoesäure über (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **26**, 1357; V. MEY., *B.* **28**, 83; Höchster Farbw., D. R. P. 68574; *Frdl.* **3**, 877); diese Säure entsteht aus 2-Jod-benzoesäure ferner beim Kochen mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure (AS., V. MEY.; V. MEY.; Hö. F., D. R. P. 69384; *Frdl.* **3**, 877), durch Behandlung mit Chlorwasser in Pyridinlösung (ORTOLEVA, *G.* **30** II, 11), sowie auch durch Behandlung mit Chlor in Chloroform und Zersetzung des entstandenen Jodidchlorids mit Natronlauge (AS., V. MEY.; V. MEY.; Hö. F., D. R. P. 71346; *Frdl.* **3**, 878) oder Wasser (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **49**, 478). 2-Jod-benzoesäure gibt mit Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur 2-Jodoso-benzoesäure, bei 135—140° 2-Jodoso-x-nitro-benzoesäure, bei 170° bis 175° 2-Jod-x-nitro-benzoesäure und bei noch höherer Temperatur unter Entwicklung von Jod eine (nicht näher untersuchte) höher nitrierte Benzoesäure (GÜMBEL, *B.* **26**, 2473). Liefert mit Zinkstaub und Ammoniak erwärmt Benzoesäure (V. MEY., WACHTER, *B.* **25**, 2633). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure Benzylalkohol (METTLER, *B.* **39**, 2938). Brom erzeugt bei 160—180° 5-Brom-2-jod-benzoesäure und gebromte Benzoesäuren (HIRTZ, *B.* **29**, 1407). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol allein: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 319; mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221; mit Äthylalkohol in Gegenwart von HCl: KEL. — $Ca(C_7H_4O_2I)_2 + 2H_2O$. Schwer löslich (v. RI., *B.* **4**, 554). — $Ba(C_7H_4O_2I)_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (v. RI., *B.* **4**, 554).

2-Jodoso-benzoesäure, o-Jodoso-benzoesäure $C_7H_5O_3I = C_6H_4(IO)\cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 g 2-Jod-benzoesäure mit 14 ccm rauchender Salpetersäure auf höchstens 50° (V. MEYER, WACHTER, *B.* **25**, 2632; ASKENASY, V. M., *B.* **26**, 1357; Höchster Farbw., D. R. P. 68574; *Frdl.* **3**, 877). Man kocht 2 g 2-Jod-benzoesäure mit 40 ccm Permanganatlösung (100 Tle. Wasser + 2,3 Tle. $KMnO_4$) und 30 ccm 12%iger Schwefelsäure einige Male auf, gießt dann 280 ccm heißes Wasser hinzu und filtriert kochend heiß (A., V. M.; H. F., D. R. P. 69384; *Frdl.* **3**, 877). Man leitet ½ Stde. lang trocknes Chlor durch 1 g 2-Jod-benzoesäure, verteilt in 20 ccm $CHCl_3$, läßt an der Luft verdunsten und behandelt den Rückstand mit Natronlauge (A., V. M.; H. F., D. R. P. 71346; *Frdl.* **3**, 878) oder Wasser (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **49**, 478). Beim Hinzufügen von 10 ccm Chlorwasser zu einer Lösung von 0,25 g 2-Jod-benzoesäure in 2 g Pyridin (ORTOLEVA, *G.* **30** II, 11). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung (vgl. HARTMANN, V. MEYER, *B.* **26**, 1732; WI., *J. pr.* [2] **49**, 478). Äußerst schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther (A., V. M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: 6×10^{-7} (OSTWALD, *B.* **26**, 1359). Löst sich in Alkalien und Soda mit gelber Farbe (A., V. M.). Wird beim Kochen mit $CaCO_3$ oder $BaCO_3$ nur zum geringen Teil als neutrales Salz gelöst, wird aus der Lösung des Bariumsalzes durch CO_2 vollständig ausgefällt (A., V. M.). Bildet auch mit Salzsäure und Salpetersäure Verbindungen (WI.). — Gibt beim Erwärmen mit alkal. Permanganatlösung auf dem Wasserbade 2-Jod-benzoesäure und 2-Jodo-benzoesäure (A., V. M.; HA., V. M.). Wird von Zinkstaub und Ammoniak zu Benzoesäure reduziert (V. M., WA.). Scheidet aus angesäuerter KI-Lösung Jod unter Bildung von 2-Jod-benzoesäure aus (V. M., WA.). Wird von SO_2 rasch zu 2-Jod-benzoesäure reduziert (A., V. M.). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 2-Jod-benzoesäure neben Chlor (V. M., WA.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension von 2-Jodoso-benzoesäure entweicht Chlor und man erhält 2-Jod-benzoesäure-äthylester (A., V. M.). 2-Jodoso-benzoesäure wird durch Kochen mit wäßr. Natronlauge nur wenig angegriffen unter Bildung von 2-Jod-benzoesäure und $NaIO_3$ (A., V. M.). Beim

Kochen von 2-Jodoso-benzoesäure mit alkoh. Natron entstehen Salicylsäure und 2-Jod-benzoesäure (A., V. M.). Beim Erhitzen mit wäßr. Äthylamin auf 130° entsteht glatt Salicylsäure (A., V. M.). Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 40° Essigsäure-[2-jodoso-benzoesäure]-anhydrid (s. u.) (A., V. M.). — $NaC_7H_4O_3I$. Firnis (A., V. M.). — $AgC_7H_4O_3I$. Gelber Niederschlag. Ist nach dem Trocknen äußerst explosiv (A., V. M.). — $Ca(C_7H_4O_3I)_2$. Amorph. Reagiert alkalisch (A., V. M.).

Über ein aus 2-Jod-benzoylchlorid und alkal. H_2O_2-Lösung erhaltenes Präparat von 2-Jodoso-benzoesäure vgl. VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1049.

2-Jodo-benzoesäure, o-Jodo-benzoesäure $C_7H_5O_4I = C_6H_4(IO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g 2-Jodoso-benzoesäure auf dem Wasserbade mit 4,1 g $KMnO_4$, gelöst in 2 Liter Wasser unter Zusatz von 5 g Natron (HARTMANN, V. MEYER, *B.* **26**, 1727). Durch Einleiten von Chlor in der Kälte in eine Lösung von 5,3 Tln. 2-Jodoso-benzoesäure und 4 Tln. NaOH bis zur Sättigung (H., V. M., *B.* **27**, 1600). Man säuert an, extrahiert 2-Jod-benzoesäure mit Äther und löst den Rückstand in NH_3. Die ammoniakalische Lösung wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches o-Jodoso-benzoesäure ungelöst läßt und jodo-benzoesaures Ammoniak aufnimmt (H., V. M., *B.* **26**, 1728). — Nadeln. Explodiert heftig bei ca. 233°; fast unlöslich in Äther (H., V. M., *B.* **26**, 1728). Starke Säure; treibt CO_2 aus seinen Salzen aus (H., V. M., *B.* **26**, 1728). — Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Benzoesäure und $NaIO_3$ (H., V. M., *B.* **26**, 1729). Mit Methylalkohol + HCl wird [2-Jodoso-benzoesäure]-anhydrid gebildet, aber mit Alkohol + HCl resultiert nur 2-Jod-benzosäure (H., V. M., *B.* **26**, 1730). — $AgC_7H_4O_4I + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Explodiert heftig beim Erhitzen (H., V. M., *B.* **26**, 1728). — $Ba(C_7H_4O_4I)_2$. Amorph (H., V. M., *B.* **26**, 1729).

2-Jod-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jod-benzoesäure durch Erhitzen mit Methylalkohol + HCl oder H_2SO_4 (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 244). — Flüssig. Kp_{729}: 277—278° (ULLMANN, G. M. MEYER, *A.* **332**, 70 Anm.); Kp_{25}: 167° (WACHTER, *B.* **26**, 1744); Kp_{16}: 145—146° (K.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 250—260° Diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester (U., G. M. M.). Über die Einw. von entwässerter sirupöser Phosphorsäure auf 2-Jod-benzoesäure-methylester bei 100° vgl. RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1269. Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali bei 25°: KELLAS.

2-Jod-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 275° (WACHTER, *B.* **26**, 1744); Kp_{23}: 163—165° (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1272).

2-Carbäthoxy-phenyljodidchlorid $C_9H_9O_2Cl_2I = C_6H_4(ICl_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Einleiten von Chlor in 3 g 2-Jod-benzoesäure-äthylester, gelöst in 10 ccm $CHCl_3$ (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **26**, 1361). — Gelbe Krystalle. — Mit angesäuerter Jodkaliumlösung entsteht 2-Jod-benzoesäure-ester. Natronlauge erzeugt schon in der Kälte 2-Jodoso-benzoesäure.

2-Jod-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{23}O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Jod-benzoylchlorid mit l-Menthol (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1272). — Flüssig. D^{20}: 1,375. $[\alpha]_D^{20}$: —63,72°.

Essigsäure-[2-jodoso-benzoesäure]-anhydrid $C_9H_7O_4I = C_6H_4(IO)\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Jodoso-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **26**, 1364). — Säulen (aus Essigsäureanhydrid). F: 166—167°.

[2-Jodoso-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_5I_2 = [C_6H_4(IO)\cdot CO]_2O$. *B.* Beim Behandeln von 2-Jodoso- oder 2-Jodo-benzoesäure mit Methylalkohol und HCl (HARTMANN, V. MEYER, *B.* **26**, 1730, 1732). — Krystallinisch. F: 219—220°. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 2-Jodoso-benzoesäure.

2-Jod-benzoylchlorid $C_7H_4OClI = C_6H_4I\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Jod-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—135° (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1272). — F: 35—40° (WACHTER, *B.* **26**, 1745), 30—31° (C., R.). Kp_{27}: 159° (C., R.); Kp_{19}: 135° (W.). — Über die Einw. alkal. H_2O_2-Lösung vgl. VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1048.

2-Jod-benzamid $C_7H_6ONI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Jod-benzoylchlorid, gelöst in Äther, mit Ammoniakwasser unter Kühlung (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 289). — Nadeln. F: 183° (WACHTER, *B.* **26**, 1745), 183,6° (korr.) (REM., REID, *Am.* **21**, 290). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REM., REID, *Am.* **21**, 329; durch Barytwasser: REID, *Am.* **24**, 410.

2-Jod-benzaminoessigsäure, [2-Jod-benzoyl]-glycin, 2-Jod-hippursäure $C_9H_8O_3NI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht beim Verfüttern von jodiertem Ovalbumin an Kaninchen im Organismus und findet sich daher im Harn (MOSSE, NEUBERG, *H.* **37**, 435). Durch Einw. von 2-Jod-benzoylchlorid auf Glykokoll in Gegenwart von NaOH (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 296). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (J., ME.). — Zerfällt durch Erhitzen mit Salzsäure auf 110° in 2-Jod-benzoesäure und Glykokoll (Mo., N.). — $Ba(C_9H_7O_3NI)_2$. Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_3NI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine heiße alkoh. Lösung von 2-Jod-hippursäure-nitril (s. u.) (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 297). — Prismen (aus Ligroin + Benzol). Beginnt bei 70° zu erweichen. F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol.

Nitril $C_9H_7ON_2I = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus schwefelsaurem Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344) und 2-Jod-benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 297). — Prismen (aus Alkohol). F: 158°.

3-Jod-benzoesäure, m-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Benzoesäure mit 2 Tln. Kaliumjodat und verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr (PELTZER, *A.* **136**, 201). Beim Erhitzen von trocknem Silberbenzoat mit Jod auf 150° bis 180° (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* **15**, 456). Man führt 3-Amino-benzoesäure in Alkohol mittels salpetriger Säure in die entsprechende Diazoaminobenzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2236) über und behandelt diese mit Jodwasserstoffsäure (GRIESS, *A.* **113**, 336) oder mit Jod in Äther (CUNZE, HÜBNER, *A.* **135**, 108). Man löst 3-Amino-benzoesäure in überschüssiger verd. Schwefelsäure, setzt eine konz. Jodkaliumlösung hinzu und leitet unter starkem Kochen salpetrige Säure ein (GROTHE, *J. pr.* [2] **18**, 324). — Krystalle (aus Aceton). F: 187—188° (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1273), 187° (CU., HÜ.), 186° (BI., RE.), 185° (GRIESS, *B.* **4**, 522). Sublimierbar; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (GRIESS, *A.* **113**, 336). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,63\times 10^{-4}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 389), bei 60°: $1,25\times 10^{-4}$, bei 80°: $1,10\times 10^{-4}$, bei 99°: $9,34\times 10^{-5}$ (SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 519). Bindet 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). — 3-Jod-benzoesäure wird weder durch Salpetersäure noch durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu 3-Jodoso-benzoesäure oxydiert (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **26**, 1366; V. M., *B.* **28**, 83). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf 3-Jod-benzoesäure in der Wärme entstehen 3-Jod-2-nitro-benzoesäure, 5-Jod-2-nitro-benzoesäure und 3-Jod-4-nitro-benzoesäure (GROTHE; WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 500). 3-Jod-benzoesäure läßt sich in 3-Jodoso-benzoesäure überführen, wenn man sie in Eisessiglösung mit Chlor behandelt und zu dem isolierten Jodidchlorid in wäßr. Suspension verd. Natronlauge bis zur Lösung zutropft (WILLGERODT, *B.* **27**, 2328), oder wenn man eine Lösung der Jodbenzoesäure in Pyridin mit Chlorwasser versetzt (ORTOLEVA, *G.* **30** II, 12). 3-Jod-benzoesäure liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure Benzylalkohol und 3-Jod-benzylalkohol (METTLER, *B.* **39**, 2935). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl, mit Alkohol in Gegenwart von HCl: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 226, 233. — $NaC_7H_4O_2I + H_2O$. Tafeln (CU., HÜ.). — $Mg(C_7H_4O_2I)_2 + 4H_2O$. Warzen. Leicht löslich (CU., HÜ.). — $Ca(C_7H_4O_2I)_2 + 2H_2O$. Warzen oder Schuppen (CU., HÜ.). — $Ba(C_7H_4O_2I)_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser und Alkohol löslich (CU., HÜ.).

3-Jodoso-benzoesäure, m-Jodoso-benzoesäure $C_7H_5O_3I = C_6H_4(IO)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 3-Jod-benzoesäure, gelöst in Eisessig, mit Chlor, verreibt das entstandene Jodidchlorid mit Wasser, tröpfelt sehr verd. Natronlauge hinzu, bis Lösung erfolgt und säuert vorsichtig an; mitgefällte 3-Jod-benzoesäure entfernt man durch Auskochen mit Alkohol (WILLGERODT, *B.* **27**, 2328). Man behandelt 3-Jod-benzoesäure, gelöst in Pyridin, mit Chlorwasser (ORTOLEVA, *G.* **30** II, 12). — Gelbe, amorphe Masse von intensivem Geruch (W.). Verpufft bei 175—180° (W.); schmilzt bei 165—170° unter Zersetzung (O.). Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, kaum löslich in Alkohol und Äther (W.). — Scheidet aus angesäuerter KI-Lösung Jod aus und wandelt sich in 3-Jod-benzoesäure um; bleicht Indigolösung (W.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in 3-Jod- und 3-Jodo-benzoesäure (W.). Geht bei stundenlangem Kochen mit Alkohol in 3-Jod-benzoesäure über (W.).

Verbindung $C_{14}H_9O_4I_3$, vielleicht $(HO_2C\cdot C_6H_3I)(HO_2C\cdot C_6H_4)I\cdot I$. *B.* Durch Auflösen von 3-Jodoso-benzoesäure in eisgekühlter konz. Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Eiswasser (KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 399). — Gelb, amorph. F: 115—120°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3-Jodo-benzoesäure, m-Jodo-benzoesäure $C_7H_5O_4I = C_6H_4(IO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 3-Jodoso-benzoesäure mit Wasser; man entfernt die gleichzeitig entstandene 3-Jod-benzoesäure durch Kochen mit Eisessig (WILLGERODT, *B.* **27**, 2330). — Mikroskopische Säulen. Explodiert heftig bei 243°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, äußerst schwer löslich in heißem Wasser.

3-Jod-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Jod-benzoesäure mit Methylalkohol + HCl oder H_2SO_4 (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 244). — Nadeln. F: 54° bis 55° (K.), 50° (ULLMANN, LÖWENTHAL, *A.* **332**, 72). Kp_{739}: 276—277° (U., L.); Kp_{18}: 149°—150 (K.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln beim Erwärmen, unlöslich in Ligroin und Wasser (U., L.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 260° Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester (U., L.). Geschwindigkeit der Verseifung des 3-Jod-benzoesäure-methylesters durch methylalkoholisches Kali bei 25°: KELLAS.

3-Jod-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Jod-benzoesäure mit Alkohol + HCl (CUNZE, HÜBNER, *A.* **135**, 110). — Kp_{24}: 165—166° (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1273).

3-Jod-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{23}O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3-Jod-benzoylchlorid zum Erhitzen mit l-Menthol (Co., R., *Soc.* **85**, 1273). — D^{20}: 1,360. $[\alpha]_D^{20}$: — 60,75°.

3-Jod-benzoylchlorid $C_7H_4OClI = C_6H_4I\cdot COCl$. *B.* Aus 3-Jod-benzoesäure mit PCl_5 bei 130—135° (Co., R., *Soc.* **85**, 1273). — Kp_{23}: 159—160°.

3-Jod-benzamid $C_7H_6ONI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Jod-benzoylchlorid in Äther mit Ammoniakwasser unter Kühlung (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 289). — F: 186,5° (korr.) (REM., REID). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REID, *Am.* **24**, 401; durch Barytwasser: REID, *Am.* **24**, 415.

3-Jod-benzaminoessigsäure, [3-Jod-benzoyl]-glycin, 3-Jod-hippursäure $C_9H_8O_3NI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 3-Amino-hippursäure in schwefelsaurer Lösung und behandelt die Diazolösung mit Jodwasserstoffsäure (GRIESS, *B.* **1**, 190), mit wäßr. Kaliumjodidlösung (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 298). — Säulen oder dünne Platten (aus Wasser). F: 155—156° (J., M.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol oder Äther; sehr beständig (G.).

3-Jod-benzonitril $C_7H_4NI = C_6H_4I\cdot CN$. *B.* Aus dem Nitril der 3-Amino-benzoesäure durch Diazotierung in Salpetersäure und Behandlung der wäßr. Lösung des Diazoniumnitrates mit Jodwasserstoffsäure (GRIESS, *B.* **2**, 370). — Nadeln. Riecht nach Bittermandelöl. F: 41°.

4-Jod-benzoesäure, p-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Jod-toluol beim Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (KÖRNER, *J.* **1867**, 665), beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 135° im Bombenrohr (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1273), beim Kochen mit wäßr. Permanganatlösung (HOFFMANN, *A.* **264**, 166), beim Erhitzen mit Permanganat und verd. Salpetersäure (D: 1,17) auf 180° im Bombenrohr (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2878). Aus 4-Jod-1-n-octyl-benzol mit CrO_3 in Eisessig (BERAN, *B.* **18**, 137). Aus 4.4'-Dijod-diphenyl in essigsaurer Lösung mit CrO_3 (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 333). — *Darst.* Aus 4-Amino-benzoesäure durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure und Umsetzung der Diazoniumsalzlösung mit KI (WILLGERODT, *B.* **27**, 2331; H. MEYER, *M.* **22**, 779). — Blättchen (durch Sublimation). F: 267° (v. RICHTER, *B.* **4**, 553), 265—266° (BERAN), 265° (H. M.; C., R.), 264° (E., Go.). Sublimierbar (Kö.). Bindet 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 805). — 4-Jod-benzoesäure wird weder durch Salpetersäure noch durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu 4-Jodoso-benzoesäure oxydiert (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **26**, 1366; V. M., *B.* **28**, 83). Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht 4-Jod-3-nitro-benzoesäure (HÜBNER, GLASSNER, *B.* **8**, 562), beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, bis die Lösung eine hellgelbe Farbe zeigt, entsteht 4-Jodoso-3-nitro-benzoesäure (ALLEN, *B.* **26**, 1739). Die Überführung von 4-Jod-benzoesäure in 4-Jodoso-benzoesäure gelingt, wenn man 4-Jod-benzoesäure mit Chlor in Eisessiglösung behandelt und das isolierte Jodidchlorid mit verd. Natronlauge in Lösung bringt (WI.). Behandelt man 4-Jod-benzoesäure in wäßr. Pyridinlösung mit Chlor und läßt die Lösung längere Zeit stehen, so bildet sich 4-Jodo-benzoesäure (ORTOLEVA, *G.* **30 II**, 13). 4-Jod-benzoesäure geht beim Erhitzen mit Brom auf 170° in 4-Brom-benzoesäure über (HIRTZ, *B.* **29**, 1407). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl sowie mit Alkohol in Gegenwart von HCl: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 226, 233. — $NaC_7H_4O_2I + \frac{1}{2} H_2O$. Nadeln. Leicht löslich (HÜ., GL.). — $KC_7H_4O_2I$. Tafeln. Sehr leicht löslich (HÜ., GL.). — $Ca(C_7H_4O_2I)_2 + H_2O$. Tafeln, nicht sehr leicht löslich (HÜ., GL.). — $Sr(C_7H_4O_2I)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (HÜ., GL.). — $Ba(C_7H_4O_2I)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Tafeln (HÜ., GL.). — $Zn(C_7H_4O_2I)_2 + 4 H_2O$. Würfel. Nicht sehr leicht löslich (HÜ., GL.).

4-Jodoso-benzoesäure, p-Jodoso-benzoesäure $C_7H_5O_3I = C_6H_4(IO)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 4-Jod-benzoesäure in Eisessig mit Chlor, löst das erhaltene Jodidchlorid in sehr verd. Natronlauge und säuert sofort mit verd. Schwefelsäure an (WILLGERODT, *B.* **27**, 2334). — Amorph. Riecht intensiv. Verpufft je nach der angewandten Darstellung und Reinigung bei 203—205°, 210°, 212°. Unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — Bleicht Lackmus und Indigo schon in der Kälte. Geht, mit KI und Essigsäure behandelt, in 4-Jod-benzoesäure über.

4-Jodo-benzoesäure, p-Jodo-benzoesäure $C_7H_5O_4J = C_6H_4(JO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim tagelangen Stehen einer mit Chlor behandelten Lösung von 3 g 4-Jod-benzoesäure in 5 g Pyridin und 30 ccm Wasser nach Hinzufügen neuer Mengen Wasser (ORTOLEVA, *G.* **30 II**, 13). — Bei 200—202° explodierend.

4-Jod-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Jod-benzoesäure mit Methylalkohol + HCl (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 333). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 17). F: 114° (SCHM., SCHU.). Sublimiert unzersetzt (BERAN, *B.* **18**, 137). D^{10}: 2,020 (J.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 220—260° Diphenyldicarbonsäure-(4.4')-dimethylester (ULLMANN, MEYER, *A.* **332**, 73). Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali bei 25°: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 248.

4-Jod-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Bleibt bei 0° flüssig (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 334).

4-Jod-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{23}O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Jod-benzoylchlorid mit l-Menthol (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1274). — D^{20}: 1,311. $[\alpha]_D^{20}$: —62,48°.

4-Jod-benzoylchlorid $C_7H_4OClI = C_6H_4I\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Jod-benzoesäure mit PCl_5 (HOFFMANN, *A.* **264**, 167) oder mit Thionylchlorid (H. MEYER, *M.* **22**, 780). — Nadeln (aus Äther). F: 83° (H. M.), 77—78° (Ho.), 71,2° (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1274). Kp_{32}: 163° bis 164° (C., R.).

4-Jod-benzamid $C_7H_6ONI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Jod-benzoylchlorid in Äther mit Ammoniakwasser unter Kühlung (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290). — F: 217,6° (korr.) (REM., REID), 209° (H. MEYER, *M.* **22**, 780). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REID, *Am.* **24**, 401; durch Barytwasser: REID, *Am.* **24**, 416.

4-Jod-benzaminoessigsäure, [4-Jod-benzoyl]-glycin, 4-Jod-hippursäure $C_9H_8O_3NI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Jod-benzoylchlorid und Glycin in Gegenwart von Natronlauge (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 298). — Platten (aus Wasser). F: 193°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_3NI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Jod-hippursäurenitril (s. u.) in heißer alkoh. Lösung mittels HCl (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 299). — Platten (aus Alkohol). F: 128—129°.

Nitril $C_9H_7ON_2I = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344) und 4-Jod-benzoylchlorid in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 299). — Prismenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 191—192°.

Bis-[4-jod-benzoyl]-aminoacetonitril $C_{16}H_{10}O_2N_2I_2 = (C_6H_4I\cdot CO)_2N\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von 5 g 4-Jod-benzoylchlorid auf die wäßr. Lösung von 3 g schwefelsaurem Aminoacetonitril und 3 Mol.-Gew. NaOH (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 299). — Prismen (aus Alkohol). F: 215—216°.

5-Brom-2-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2BrI = C_6H_3BrI\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Jod-benzoesäure und Brom bei 160—180° (HIRTZ, *B.* **29**, 1407). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 157,5—158°.

2.4-Dijod-benzoesäure $C_7H_4O_2I_2 = C_6H_3I_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dijod-toluol mit Salpetersäure (D: 1,1) auf 190—200° (NEUMANN, *A.* **241**, 63). — Nadeln. F: 169—170°. Sublimierbar.

3.4-Dijod-benzoesäure $C_7H_4O_2I_2 = C_6H_3I_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt diazotierte 3-Jod-4-amino-benzoesäure mit KI um und erwärmt (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 457). — Nadeln (aus Alkohol). F: 257°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3.5-Dijod-benzoesäure $C_7H_4O_2I_2 = C_6H_3I_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Jod-3-amino-benzoesäure durch Diazotieren in verd. Salzsäure, Behandeln der Diazoverbindung mit wäßr. KI und Erwärmen des Reaktionsgemisches (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 505). Aus 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung mit Alkohol (W., L., *Am.* **42**, 458). — Tafeln oder Prismen (aus 95%igem Alkohol), Nadeln (aus Benzol), Platten (aus Äther). F: 235—236°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3.4.5-Trijod-benzoesäure $C_7H_3O_2I_3 = C_6H_2I_3\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt diazotiertes 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure mit KI um und erwärmt (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 458). — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol). F: 288°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $NaC_7H_2O_2I_3 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Mäßig löslich in Wasser.

3-Chlor-2.4.6-trijod-benzoesäure $C_7H_2O_2ClI_3 = C_6HClI_3 \cdot CO_2H$. *B.* Man suspendiert 10 g 2.4.6-Trijod-3-amino-benzoesäure in 50 ccm konz. Salzsäure, diazotiert vorsichtig mit 2 g Nitrit und reduziert unter Eiskühlung mit einer Auflösung von 20 g Zinnchlorür in 12 ccm konz. Salzsäure; das im Laufe mehrerer Stunden ausfallende Hydrazinderivat wäscht man mit Wasser, preßt es ab und trägt es in kleinen Portionen in eine siedende Auflösung von 30 g $FeCl_3$ in 60 ccm Wasser ein (KRETZER, *B.* **30**, 1945). — Blättchen (aus Alkohol), verfilzte Nadeln (aus Wasser). F: 226° (Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ in saurer Lösung Chlor-dijod-jodoso-benzoesäure (s. u.). Beim Einleiten von Chlor in die $CHCl_3$-Lösung der Säure werden rasch zwei und dann sehr langsam noch zwei weitere Atome Chlor aufgenommen. Läßt sich nach der FISCHERschen Methode nicht verestern.

3-Chlor-4.6-dijod-2-jodoso-benzoesäure $C_7H_2O_3ClI_3 = C_6HClI_2(IO) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Oxydieren von 3-Chlor-2.4.6-trijod-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure oder $KMnO_4$ in saurer Lösung (KRETZER, *B.* **30**, 1946). — Fast weißes Pulver. F: 206° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol. — Entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor, oxydiert SO_2 zu H_2SO_4. Gibt bei der Reduktion 3-Chlor-2.4.6-trijod-benzoesäure.

Chlor-dijod-carboxy-phenyljodidchlorid $C_7H_2O_2Cl_3I_3 = C_6HClI_2(ICl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim halbstündigen Einleiten von Chlor in die Suspension der 3-Chlor-2.4.6-trijod-benzoesäure in $CHCl_3$ (KRETZER, *B.* **30**, 1947). — Hellgelbes Pulver. F: ca. 204° (Zers.).

Chlor-jod-carboxy-phenylen-bis-jodidchlorid $C_7H_2O_2Cl_5I_3 = C_6HClI(ICl_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim 10-stdg. Einleiten von Chlor in die Suspension der 3-Chlor-2.4.6-trijod-benzoesäure in $CHCl_3$ (KRETZER, *B.* **30**, 1948). — Gelbes Pulver. F: 206° (Zers.). Gibt leicht Chlor ab.

e) Nitroso-Derivate.

2-Nitroso-benzoesäure, o-Nitroso-benzoesäure $C_7H_5O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Belichtung von festem 2-Nitro-benzaldehyd (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **34**, 2041; *R. A. L.* [5] **10** I, 229; *G.* **33** I, 363; LOBRY DE BRUYN, JUNGIUS, *R.* **22**, 298), oder seiner Lösung in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Aceton, Paraldehyd (CI., SI., *B.* **34**, 2042, 2045; *R. A. L.* [5] **10** I, 230, 232; *G.* **33** I, 363, 368); diese Umwandlung wird durch die blauvioletten Strahlen bewirkt (CI., SI., *B.* **35**, 3596; *R. A. L.* [5] **11** II, 149). Neben dem Äthylester (s. u.) beim Belichten einer alkoh. Lösung des 2-Nitro-benzaldehyds (CI., SI., *B.* **34**, 2043; *R. A. L.* [5] **10** I, 231; *G.* **33** I, 366). Beim Kochen von 2-Nitro-benzaldehyd und KCN in 50%igem Alkohol (EKECRANTZ, AHLQVIST, *B.* **41**, 879). Beim Belichten von 2-Nitro-mandelsäure-nitril (SACHS, HILPERT, *B.* **37**, 3427, 3430). Aus 2-Nitro-mandelsäure-nitril durch alkoh. Ammoniak (HELLER, *B.* **39**, 2338). Durch Oxydation von Anthranilsäure mit neutralisierter Sulfomonopersäure in wäßr. Lösung (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3651). Aus 2-Hydroxylamino-benzoesäure (Syst. No. 1939) in Alkohol mit einer wäßr. Lösung von $FeCl_3$ (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2309). Bei der Oxydation von 2-[N-Methyl-hydroxylamino]-benzoesäure oder [N-Äthyl-hydroxylamino]-benzoesäure in verd. Natronlauge mit $KMnO_4$ (BA., PY., *B.* **42**, 2326, 2330). Entsteht neben 2-Benzamino-benzoesäure bei der Oxydation von 1-Oxy-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) mit $KMnO_4$ in verd. Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **29**, 2064). — Krystalle (aus absol. Alkohol oder heißem Eisessig). Färbt sich oberhalb 180° dunkel und schmilzt bei 210° unter Zersetzung (E. F.; CI., SI., *B.* **34**, 2042); F: 214° (BA., PY.). Äußerst schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in heißem Alkohol und Eisessig (E. F.). Die Lösungen in Alkohol, Essigsäure und Ammoniak sind grün (E. F.). — 2-Nitroso-benzoesäure bleibt beim Belichten in Benzollösung unverändert (CI., SI., *B.* **35**, 1997; *R. A. L.* [5] **11** I, 281; *G.* **33** I, 373). Liefert bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (HE.) oder mit Chromsäure (EKECRANTZ, AHL.) 2-Nitro-benzoesäure. Beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 100° entsteht Anthranilsäure (E. F.). Auch bei der Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung oder mit Natriumsulfid erhält man Anthranilsäure (HE.). Bei der Reduktion mit alkal. Zinnoxydullösung wird 2-Hydroxylamino-benzoesäure gebildet (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 402). Beim Belichten von 2-Nitroso-benzoesäure in Gegenwart von Paraldehyd wird N-Acetyl-benzisoxazolon $C_6H_4<\overset{N(CO \cdot CH_3)}{\underset{CO}{}}>O$ (Syst. No. 4278) gebildet (CI., SI., *B.* **35**, 1080, 3597; *R. A. L.* [5] **11** II, 150; BA., PY., *B.* **42**, 2301). Diese Reaktion wird durch die blauvioletten Lichtstrahlen hervorgerufen (CI., SI., *B.* **35**, 3597; *R. A. L.* [5] **11** II, 150). Leichter erhält man N-Acetyl-benzisoxazolon beim Erwärmen von 2-Nitroso-benzoesäure mit Paraldehyd (CI., SI., *B.* **35**, 1080; vgl. BA., PY., *B.* **42**, 2301). 2-Nitroso-benzoesäure kondensiert sich mit 2-Hydroxylamino-benzoesäure in Alkohol zu o-Azoxybenzoesäure (Syst. No. 2214) (BA., PY., *B.* **42**, 2309). — Das Ammoniumsalz bildet grünliche Krystalle (HE.).

Methylester $C_8H_7O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Belichtung einer Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd in Methylalkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **34**, 2044; *R. A. L.* [5] **10** I, 232; *G.* **33** I, 367). Aus 2-Nitroso-benzoesäure in Sodalösung mit Dimethylsulfat (HELLER, *B.* **39**, 2339). Man reduziert eine alkoh. Lösung von 2-Nitro-benzoesäure-methylester mit Zinkstaub und Eisessig und gießt die so erhaltene Lösung des 2-Hydroxylamino-benzoesäure-methylesters in ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure; beim Destillieren mit Wasserdampf geht der 2-Nitroso-benzoesäure-methylester über, während der gleichzeitig entstandene o-Azoxybenzoesäure-dimethylester im Rückstand bleibt (ALWAY, WALKER, *B.* **36**, 2312). Durch Oxydation von Anthranilsäuremethylester mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3651). — Farblose Nadeln. Schmilzt zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit bei 152—153° (C., S.; H.), 153° (A., W.), 156,5—157,5° (B., E.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (H.). — Gibt bei der Reduktion Anthranilsäuremethylester (H.).

Äthylester $C_9H_9O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben der freien Säure bei der Belichtung einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **34**, 2043; *R. A. L.* [5] **10** I, 231; *G.* **33** I, 365). Diese Reaktion wird durch die blauvioletten Lichtstrahlen hervorgerufen (CI., SI., *B.* **35**, 3597; *R. A. L.* [5] **11** II, 149). Aus dem Silbersalz der 2-Nitroso-benzoesäure durch Äthyljodid in alkoh. Lösung (CI., SI., *B.* **34**, 2044; *R. A. L.* [5] **10** I, 231; *G.* **33** I, 366). Aus 2-Nitro-benzoesäure-äthylester in alkoh. Lösung durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und Oxydation des entstandenen 2-Hydroxylamino-benzoesäure-äthylesters mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (ALWAY, WALKER, *B.* **36**, 2313). Durch Oxydation von 2-Hydroxylamino-benzosäureester mit Ferrichlorid oder Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **36**, 2701; **42**, 2315, 2889). — Farblose Krystalle. Schmilzt zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit bei 120° bis 121° (CI., SI.; AL., WA.; BA., PY.). Bildet feste Lösungen mit Phthalaldehydsäure-äthylester (BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** I, 192), sowie mit 2-Nitro-benzoesäure-äthylester (BR., CALLEGARI, *R. A. L.* [5] **13** I, 570; *G.* **34** II, 249). — Gibt in alkoh. Lösung unter der Einw. des Lichtes o-Azoxybenzoesäure-diäthylester und o-Nitro-benzoesäure-äthylester, neben anderen Produkten (CI., SI., *B.* **35**, 1998; *R. A. L.* [5] **11** I, 282; *G.* **33** I, 374).

3-Nitroso-benzoesäure, m-Nitroso-benzoesäure $C_7H_5O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert 3-Nitro-benzoesäure in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig und oxydiert die entstandene 3-Hydroxylamino-benzoesäure mit $FeCl_3$-Lösung (ALWAY, *B.* **37**, 334; *Am.* **32**, 390). — Weiß. Färbt sich gegen 230° dunkel, ohne zu schmelzen. Bildet grüne Lösungen. — Liefert mit p-Toluidin 4'-Methyl-azobenzol-carbonsäure-(3).

Methylester $C_8H_7O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben m-Azoxybenzoesäure-dimethylester durch Reduzieren von 3-Nitro-benzoesäure-methylester in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig und Oxydation des entstandenen 3-Hydroxylamino-benzoesäure-methylesters mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (A., WALKER, *B.* **36**, 2313). — Weiße Krystalle (aus Eisessig). F: 93° (korr.). Ist im geschmolzenen oder gelösten Zustande grün bis blaugrün gefärbt.

Äthylester $C_9H_9O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure-äthylester in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig und Behandlung des entstandenen 3-Hydroxylamino-benzoesäure-äthylesters mit $FeCl_3$-Lösung (ALWAY, GORTNER, *Am.* **32**, 401). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 52—53°. Schmelze sowie Lösungen sind grün.

4-Nitroso-benzoesäure, p-Nitroso-benzoesäure $C_7H_5O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert 4-Nitro-benzoesäure in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig und gießt die erhaltene Lösung der 4-Hydroxylamino-benzoesäure in 10%ige $FeCl_3$-Lösung und erwärmt auf 45° (ALWAY, *B.* **37**, 334; *Am.* **32**, 389). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Ist, frisch bereitet, ziemlich löslich in heißem Alkohol, sonst sehr wenig löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol. Mit Wasserdampf nicht flüchtig (A.). — Mechanismus der Reduktion mit alkal. Zinnoxydullösung: GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 405. Gibt beim Erhitzen mit Anilin in Eisessig Azobenzol-carbonsäure-(4).

Methylester $C_8H_7O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben p-Azoxybenzoesäure-dimethylester durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-methylester in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig und Oxydation des Reaktionsproduktes mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (ALWAY, WALKER, *B.* **36**, 2313). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Alkohol. Ist in flüssigem und gelöstem Zustande grün.

Äthylester $C_9H_9O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man reduziert 4-Nitro-benzoesäure-äthylester in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig bei höchstens 50° und gibt die Lösung des

entstandenen 4-Hydroxylamino-benzoesäure-äthylesters zu einem Gemisch von Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (ALWAY, PINCKNEY, *Am.* **32**, 399). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 81° (unkorr.). Die Lösungen sind grün.

4-Chlor-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NCl = ON \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Belichten von 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 261) in Benzollösung (SACHS, KEMPF, *B.* **36**, 3302). — Weiße Rhomboeder (aus verd. Alkohol). Löst sich grün in Alkohol.

5-Chlor-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NCl = ON \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 5-Chlor-2-amino-benzoesäure (Syst. No. 1903) mit CAROscher Säure (FREUNDLER, SEVESTRE, *C. r.* **147**, 983). — F: 179° (F., *Bl.* [4] **9**, 661). — Kondensiert sich in Eisessig-Lösung mit p-Toluidin zu 4-Chlor-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1903) (F., S.).

Methylester $C_8H_6O_3NCl = ON \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 5-Chlor-2-nitro-benzoesäure-methylesters in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig (FREUNDLER, *Bl.* [4] **1**, 227). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Wurde nicht ganz rein erhalten.

4-Brom-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NBr = ON \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrwöchige Belichtung von 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd in einem Gemisch von Benzol und Toluol (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1872). — Farblose Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 222—225°. Die Schmelze sowie die Lösung in Alkohol sind grün.

Äthylester $C_9H_8ONBr = ON \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Belichtung von 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1872). — Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). F: 155°. Löslich in Alkohol mit grüner Farbe.

4-Jod-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NI = ON \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Jod-2-nitro-benzaldehyd in direktem Sonnenlicht (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2757). — Grüngelb. F: 240°.

f) Nitro-Derivate.

2-Nitro-benzoesäure, o-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ oder mit HNO_3 (25—36° Bé) oder mit NO_2 (LAUTH, *Bl.* [3] **31**, 134), mit alkal. Kaliumferricyanidlösung (NOYES, *B.* **16**, 53), mit Permanganatlösung (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **12**, 443; vgl. WIDNMANN, *A.* **193**, 225 Anm.), mit Braunstein und Schwefelsäure von 50—60° Bé bei 135—145°, neben wenig 2-Nitro-benzaldehyd (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 179589; *C.* **1907** I, 383), mit Mangandioxydsulfat neben 2-Nitro-benzaldehyd (B. A. S. F., D. R. P. 175295; *C.* **1906** II, 1589), mit Cerdioxyd in 60—70 %iger Schwefelsäure bei 80—85°, neben 2-Nitro-benzaldehyd (Höchster Farbw., D. R. P. 174238; *C.* **1906** II, 1297), mit Nickeloxyd oder Kobaltoxyd bei 90—100°, neben 2-Nitro-benzaldehyd (B. A. S. F., D. R. P. 127388; *C.* **1902** I, 150). Durch Oxydation von 2-Nitro-benzylchlorid mit $KMnO_4$ (KUMPF, *A.* **224**, 102; NOELTING, *B.* **17**, 385). Aus 2-Nitroso-benzoesäure durch Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (HELLER, *B.* **39**, 2338) oder mit Chromsäure (EKECRANTZ, AHLQVIST, *B.* **41**, 881). Bei der Oxydation von 2-Nitro-zimtsäure mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 134). Bei der Oxydation von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure mit $KMnO_4$ (REISSERT, *B.* **30**, 1041). Entsteht neben viel 3-Nitro-benzoesäure und etwas 4-Nitro-benzoesäure beim Nitrieren von Benzoesäure mit Salpeter und konz. Schwefelsäure (GRIESS, *A.* **166**, 130; *J. pr.* [2] **6**, 384; *B.* **8**, 528; **10**, 1871; vgl. L. LIEBERMANN, *B.* **10**, 862), mit Salpetersäure (97,6 %ig) + konz. Schwefelsäure bei 30° (HOLLEMAN, *B.* **39**, 1716) sowie mit absol. Salpetersäure bei 30° (HOLL., *R.* **18**, 290; *Ph. Ch.* **31**, 92). Man trennt die 3 Säuren durch fraktionierte Krystallisation ihrer Bariumsalze; das der 2-Nitro-benzoesäure ist am leichtesten löslich (GR., *J. pr.* [2] **6**, 386; *A.* **166**, 131; *B.* **8**, 528; WIDN.). Trennung der 2-Nitro-benzoesäure von der 3-Nitro-benzoesäure in Form des Methylesters (der Ester der 2-Nitro-benzoesäure ist in Methylalkohol viel leichter löslich als der Ester der 3-Nitro-benzoesäure): TAVERNE, *R.* **17**, 100. — *Darst.* Man trägt 43 g $KMnO_4$ in eine auf 95° erwärmte Emulsion von 20 g 2-Nitro-toluol in 1,5 Liter Wasser und erwärmt ca. 2 Stdn. (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1799; SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 128).

Nadeln (aus Wasser). Triklin pinakoidal (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **1**, 503; *A.* **193**, 220; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 472). Schmeckt intensiv süß (GR., *A.* **166**, 134). F: 148° (HOLL., *R.* **17**, 248), 147° (WIDNMANN, *A.* **193**, 221; H. GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 446; EK., AHL., *B.* **41**, 881), 146,5° (CLAUS, MALLMANN, *B.* **11**, 760 Anm.), 146° (NOYES, *B.* **16**, 53), 145° (GRIESS, *A.* **166**, 133), 144—145° (HOFFMANN, LANGBECK, *Ph. Ch.* **51**, 410). Schmilzt

nicht beim Erhitzen mit Wasser (WIDN.). Verflüchtigt sich sehr langsam mit Wasserdampf (WIDN.). D_4 (fest): 1,575 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612). 2-Nitro-benzoesäure ist in Wasser leichter löslich als die 3- und 4-Nitro-benzoesäure (BEIL., KUHL.). 100 Tle. Wasser von 16,5° lösen 0,611 Tle. 2-Nitro-benzoesäure (BEIL., KUHL.). 100 g Wasser lösen bei 20°: 0,6543, bei 25°: 0,7788, bei 30°: 0,9215 g 2-Nitro-benzoesäure (H. GOLD., *Ph. Ch.* **25**, 95). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 25° 0,73156 g, bei 35° 1,0537 g (HOFF., LAN.). Bei 15° lösen 100 g Wasser 0,625 g, 100 g Chloroform 1,06 g 2-Nitro-benzoesäure (HOLL., *R.* **17**, 249, 257). Es lösen je 10 ccm Wasser bei 20,5° 0,0685 g, Methylalkohol bei 10,3° 4,2725 g, Äthylalkohol (von 90 Volumprozent) bei 10,8° 2,817 g, Äther bei 11,0° 2,1580 g, Chloroform bei 11,0° 0,0455 g, Aceton bei 9,7° 4,1507 g (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **118**, 471, 472, 539; *A. ch.* [7] **4**, 543). 2-Nitro-benzoesäure ist sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol, CS_2 (OE. DE C.). Wärmetönung beim Lösen von 2-Nitro-benzoesäure in Wasser: NOYES, SAMMET, *Ph. Ch.* **43**, 538. Wärmetönung beim Lösen von 2-Nitro-benzoesäure in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 436. Beeinflussung der Löslichkeit in Wasser durch andere Verbindungen: HOFF., LAN. Die alkoh. Lösung zeigt bei niedriger Temperatur (flüssiger Luft) schwach gelbliche, kurz andauernde Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). Kryoskopisches Verhalten der 2-Nitro-benzoesäure in Wasser und in Glycerin-Wasser-Gemisch: WILDERMAN, *Ph. Ch.* **46**, 45; in Ameisensäure: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 397; in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 372; in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **57**, 433. Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 649. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 730,4 Cal., bei konstantem Volumen: 731,1 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] **13**, 1047). Elektrolytische Dissoziationskonstante k, ermittelt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, bei 20°: $6,56\times10^{-3}$ (NOYES, SAMMET); bei 25°: $6,16\times10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 259); bei 25°: $6,5\times10^{-3}$, bei 50°: $4,0\times10^{-3}$, bei 99°: $1,6\times10^{-3}$ (SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 519); ermittelt bei Zimmertemperatur durch den Grad der Farbveränderung von Dimethylaminoazobenzol und von Methylorange: 7×10^{-3} (SALM, *Ph. Ch.* **63**, 101). Elektrische Leitfähigkeit und Dissoziation bei Verdünnungen von $^n/_{32}$—$^n/_{2048}$ und Temperaturen zwischen 0—35°: JONES, JACOBSON, *Am.* **40**, 399. Elektrische Leitfähigkeit in alkoh. Lösung: GODLEWSKI, *C.* **1904** II, 1275; in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 229. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 482; MASSOL, *C. r.* **132**, 781; *Bl.* [3] **11**, 561; *C. r.* **132**, 781; H. GOLD., *Ph. Ch.* **25**, 94. 2-Nitro-benzoesäure bindet bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2010). Geschwindigkeit der Absorption von NH_3 durch feste 2-Nitro-benzoesäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 307.

Reduziert man 2-Nitro-benzoesäure in starker Natronlauge mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumamalgam, so erhält man Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 2139), eventuell neben etwas Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 2080) (GRIESS, *B.* **10**, 1869). Einw. von Kalium auf geschmolzene 2-Nitro-benzoesäure: BERL, *B.* **37**, 330. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird Anthranilsäure (Syst. No. 1889) gebildet (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 138). Zur Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure vgl. GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 446. Bei der Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure mit alkal. Zinnoxydullösung entsteht 2-Hydroxylamino-benzoesäure (Syst. No. 1939) (GOLD., ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 401). Geschwindigkeit dieser Reaktion: GOLD., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 428. 2-Nitro-benzoesäure gibt in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiaklösung bei höchstens 20° 2-Hydroxylamino-benzoesäure (KALLE & Co., D. R. P. 89978; *Frdl.* **4**, 48; BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2306). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und NH_3 in Gegenwart von Salmiak wurde Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′) erhalten (HELLER, *B.* **41**, 2690). Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäure mit Alkalilauge und Zinkstaub entsteht Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 2080) (Badische Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 43524; *Frdl.* **2**, 449; LÖWENHERZ, *B.* **25**, 2797), die bei Behandlung mit Salzsäure in 4.4′-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3′) übergeht (B. A. S. F.). Bei gelindem Erwärmen von 2-Nitro-benzoesäure mit 1 Tl. Ätzkali und Alkohol erhält man Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (GRIESS, *B.* **7**, 1611; USPENSKI, Ж. **23**, 89; *B.* **24** Ref., 666). 2-Nitro-benzoesäure liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung 62% Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) und 10% Anthranilsäure (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 290; *Bl.* [3] **31**, 454). Bei der Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat bei höchstens 35—40° entstehen Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 2080), die sich beim Behandeln mit Salzsäure in 4.4′-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3′) (Syst. No. 1908) umlagert, und Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 2214) (HELLER, *B.* **41**, 2692). Die Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure mit Zinkstaub und Disulfitlösung liefert Anthranilsäure (GOLDBERGER, *C.* **1900** II, 1014). Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-benzoesäure in konz. Schwefelsäure entsteht 3-Oxy-6-amino-benzoesäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1932). Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure, gelöst in überschüssiger Natronlauge, an einer Platinkathode entstehen wenig Hydrazo-

benzol-dicarbonsäure-(2.2′) und viel Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (LÖB, *Z. El. Ch.* **2**, 533; *C.* **1896** I, 902). Bei der Elektrolyse von geschmolzener und mit Soda versetzter 2-Nitro-benzoesäure bei 160—180° wurde Nitrobenzol und eine neutrale bei 149—150° schmelzende Verbindung erhalten (SCHALL, *C.* **1898** II, 1043; SCHALL, KLIEN, *Z. El. Ch.* **5**, 256; *C.* **1899** I, 32). 2-Nitro-benzoesäure liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 260° 2.3-Dibrom-benzoesäure, wenig 2.5-Dibrom-benzoesäure und 1.2.4.5-Tetrabrom-benzol (CLAUS, LADE, *B.* **14**, 1168). Beim Behandeln von 2-Nitro-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure werden 2.4.6-Trinitro-resorcin und 2.4-, 2.5- und 2.6-Dinitro-benzoesäure gebildet (GRIESS, *B.* **7**, 1223). Geschwindigkeit der Nitrierung mit 1 Mol.-Gew. HNO_3 in 95%iger Schwefelsäure: MARTINSEN, *Ph. Ch.* **50**, 415. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 318; mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 8; mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: V. MEYER, *B.* **28**, 1265; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 226; KAILAN, *A.* **351**, 190; GOLDSCH., *B.* **28**, 3224; *Z. El. Ch.* **15**, 9; mit Isobutylalkohol in Gegenwart von HCl: GOLDSCH., *Z. El. Ch.* **15**, 7. — 2-Nitro-benzoesäure ist in wäßr. Lösung für niedere Organismen giftig (BOKORNY, *Ch. Z.* **20**, 963). — Bestimmung der 2-Nitro-benzoesäure neben den beiden Isomeren: HOLLEMAN. *R.* **17**, 335; **18**, 267; vgl. *R.* **17**, 329.

Natrium- und Kaliumsalz sind in reinem Zustande weiß (HIRSCH, *B.* **36**, 1899). — $KC_7H_4O_4N + C_7H_5O_4N$. Prismen (FARMER, *Soc.* **83**, 1444). — $AgC_7H_4O_4N$ (bei 100°). Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2799). — $Ca(C_7H_4O_4N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). In Wasser leichter löslich als das Bariumsalz (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 136). — $Ba(C_7H_4O_4N)_2 + 3H_2O$. Weiße (HIRSCH, *B.* **36**, 1899) Tafeln. Triklin pinakoidal (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **1**, 504; *A.* **193**, 211; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 473); verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure; leicht löslich in Wasser (BEIL., KUHL.). — $Pb(C_7H_4O_4N)_2 + H_2O$. Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser (BEIL., KUHL.). — Methylaminsalz $CH_3 \cdot NH_2 + C_7H_5O_4N$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf 2-Nitro-benzoesäure (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1411). Blaßgelbe Nadeln. F: 128—129°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther.

Methylester $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Nitrierung von Benzoesäuremethylester (TAVERNE, *R.* **17**, 96). Aus 2-Nitro-benzoesäure und Methylalkohol mit Salzsäure oder Schwefelsäure (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 244; TA.; E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 120120; *C.* **1901** I, 1126). Aus dem Silbersalz der 2-Nitro-benzoesäure und Methyljodid (TA.). — Gelbe Flüssigkeit von erdbeerartigem Geruch (TRACHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 167). F: —13° (TA.). Kp: 275° (TR.); Kp_{22}: 183° (TA.); Kp_{12}: 169° (K.); Kp_{10}: 150,5° (E. E., H. E.). D^{16}: 1,289 (E. E., H. E.); D^{20}: 1,2855 (TA.). Löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther (TA.). Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 397. — Verseifungsgeschwindigkeit: K. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-benzoesäure-methylester (E. E., H. E.). Bei der elektrolytischen Reduktion in konz. Schwefelsäure wird 3-Oxy-6-amino-benzoesäure-methylester erhalten (GATTERMANN, *B.* **27**, 1933).

Äthylester $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 2-Nitro-benzoesäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 137). Durch Erwärmen von 2-Nitro-benzoesäure mit Alkohol und Kaliumpyrosulfat (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3348). — Krystalle. Triklin pinakoidal (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 441; *J.* **1877**, 736; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 474). F: 30° (BEIL., KUHL.; A.). Bildet mit 2-Nitroso-benzoesäure-äthylester feste Lösungen (BRUNI, CALLEGARI, *R. A. L.* [5] **13** I, 571; *G.* **34** II, 250). — Gibt, mit Zinkstaub und Salmiaklösung reduziert, 2-Hydroxylamino-benzoesäure-äthylester, 2-Amino-benzoesäure-äthylester und Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′)-diäthylester (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **36**, 2700; **42**, 2312). Bei der elektrolytischen Reduktion in konz. Schwefelsäure wird 3-Oxy-6-amino-benzoesäure-äthylester gebildet (GATTERMANN, *B.* **27**, 1933).

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{12}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g 2-Nitro-benzoesäure mit 15 g linksdrehendem Amylalkohol und 3—4 Tropfen konz. Schwefelsäure 40 Stdn. auf dem Wasserbade (GUYE, BABEL, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **7**, 26; *C.* **1899** I, 466). — Kp_{69}: 238°; D^{8}: 1,135; n_D: 1,5132 (G., B.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung): $[\alpha]_D^{19}$: —0,72°; $[\alpha]_D^{65}$: +1,17° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (Bd. VI, S. 28) bei 110—120° (COHEN, ARMES, *Soc.* **87**, 1190). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (GRAHAM, *Soc.* **87**, 1193; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 474). F: 62—64°; D^{65}: 1,078; $[\alpha]_D^{65}$: —125,0° (C., A.).

2.4.6-Trichlor-3-nitro-phenylester $C_{13}H_5O_6N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_3 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben dem 3-Nitro-benzoesäure-[2.4.6-trichlor-3-nitro-phenyl]-ester beim Behandeln von Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester mit Salpeterschwefelsäure

(Daccomo, *Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia* [4] **1**, 190; *B.* **18**, 1165; *J.* **1885**, 1242). — Flitter. F: 106,1° (korr.).

2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenylester $C_{13}H_5O_6N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester, neben dem 3-Nitro-benzoesäure-[2.4.6-tribrom-3-nitro-phenyl]-ester (Daccomo, *Annali di Chimica medico-farmaceutica e di farmacologia* [4] **2**, 274; *B.* **18**, 1168; *J.* **1885**, 1244). — Nadeln. F: 129,2° (korr.), beginnt bei 215° sich zu zersetzen. 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 14,2° 0,4 Tle. bei Siedehitze 6,128 Tle.

2-Nitro-benzylester $C_{14}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf eine Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd in wenig Benzol (Tischtschenko, Gushow, Ж. **38**, 515; *C.* **1906 II**, 1554). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle. F: 104—106°.

2-Nitro-benzoat des Eugenols $C_{17}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Man löst Eugenol in wäßr. Alkalilauge und Benzol und versetzt mit 2-Nitro-benzoylchlorid (Riedel, D. R. P. 189333; *Frdl.* **8**, 991; *C.* **1908 I**, 185). — Schwach gelbliche Prismen (aus Essigester). F: 60—62°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

[2-Nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2O$. *B.* Entsteht öfters in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des 2 Nitro-benzoylchlorids aus 2-Nitro-benzoesäure und PCl_5 (Bischoff, Rach, *B.* **17**, 2789). — Nadeln. F: 135°; explodiert bei raschem Erhitzen; äußerst schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol und Eisessig.

Bis-[2-nitro-benzoyl]-[d-weinsäure]-dimethylester $C_{20}H_{16}O_{12}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) -]_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und Dimethyl-d-tartrat (Bd. III, S. 510) bei 160—200° (Frankland, Harger, *Soc.* **85**, 1580). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{11}$: —184,90° (in 0,8555%iger Benzollösung).

Bis-[2-nitro-benzoyl]-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{22}H_{20}O_{12}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) -]_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und Diäthyl-d-tartrat bei 160° (F., H., *Soc.* **85**, 1579). — Nadeln (aus Chloroform durch Alkohol). F: 143°. D_4^{105}: 1,2739. $[\alpha]_D^{100}$: —62,66° (ohne Lösungsmittel); $[\alpha]_D^{11}$: —119,55° (in 0,8064%iger Benzollösung).

2-Nitro-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester $C_{13}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-benzoylchlorid auf β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol auf dem Wasserbade (Höchster Farbw., D. R. P. 170587; *Frdl.* **8**, 1003; *C.* **1906 II**, 471). — Öl.

2-Nitro-benzoesäure-[β-amino-isopropyl]-ester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Eindampfen der wäßr. Lösung von salzsaurem 5-Methyl-2-[2-nitro-phenyl]-oxazolin (Syst. No. 4195) (Uedinck, *B.* **32**, 978). — $2C_{10}H_{12}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellorange Nädelchen. F: 215° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2O_4 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus 20%igem Alkohol). F: 176—178°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

2-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoesäure mit PCl_5 (Claisen, Shadwell, *B.* **12**, 351) oder $SOCl_2$ (H. Meyer, *M.* **22**, 426). Läßt sich durch Destillation unter vermindertem Druck reinigen (Schroeter, Eisleb, *A.* **367**, 128). — Farblose Krystalle. F: 20° (Erdmann, *B.* **36**, 3460), 24—25° (Mavrojannis, *C. r.* **132**, 1055); Kp_9: 148° (Sch., Ei.). $Kp_{0,5}$: 105° (Steighöhe der Dämpfe 85 mm) (Er.).

2-Nitro-benzamid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und wäßr. Ammoniak (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **163**, 138; Baerthlein, *B.* **10**, 1713). Aus 2-Nitro-benzonitril und 70%iger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur (Claus, *J. pr.* [2] **51**, 407). Neben 2-Nitro-benzonitril und Spuren von 2-Nitro-benzoesäure aus 2-Nitro-benz-anti-aldoxim durch Kochen mit Wasser, das geringe Mengen Soda oder Borax oder KCN enthält (Reissert, *B.* **41**, 3815; Kalle & Co., D. R. P. 204477; *C.* **1909 I**, 114). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 174° (Bae.), 174—175° (Reissert), 176° (Bischoff, Siebert, *A.* **239**, 109), 176,6° (korr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290). Kp: 317° (C.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (Bae.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: Remsen, Reid; mit $Ba(OH)_2$: Reid, *Am.* **24**, 409. Geschwindigkeit der Überführung in o-Nitro-benzoesäureester durch Alkohol und HCl: Reid, *Am.* **41**, 494.

2-Nitro-benzoesäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-2-nitro-benzamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid mit Dimethylamin (van Scherpenzeel, *R.* **20**, 181 Anm. 2). — Krystalle (aus Äther). F: 78°. Färbt sich am Licht schwach rot.

2-Nitro-benzoesäure-[β-brom-propyl]-amid, N-[β-Brom-propyl]-2-nitro-benzamid $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrobromid des β-Brom-propylamins und 2-Nitro-benzoylchlorid in verd. Kalilauge (UEDINCK, *B.* **32**, 977). — Nadeln (aus Benzol). F: 104—105°. — Wird von alkoh. Kalilauge in 5-Methyl-2-[2-nitro-phenyl]-oxazolin (Syst. No. 4195) übergeführt.

[2-Nitro-benzamino]-acetaldehyd, 2-Nitro-hippuraldehyd $C_9H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Man trägt unter Kühlung 1 Tl. [2-Nitro-benzamino]-acetaldehyd-diäthylacetal in 6 Tle. Salzsäure (D: 1,19) ein und läßt 6 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen (LÖB, *B.* **27**, 3093). — Amorphes Pulver. Wird bei 90° weich und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Leicht löslich in $CHCl_3$, Alkohol und in heißem Wasser, schwerer in Ligroin und Äther.

2-Nitro-benzoesäure-acetalylamid, N-Acetalyl-2-nitro-benzamid, [2-Nitro-benzamino]-acetal $C_{13}H_{18}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und Aminoacetal in verd. Natronlauge (L., *B.* **27**, 3093). — Nadeln (aus Äther durch Ligroin). F: 70—71°. Destilliert nicht unzersetzt. Leicht löslich in Äther, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eisessig in alkoh. Lösung [2-Amino-benzamino-]-acetal (Syst. No. 1892).

2-Nitro-benzaminoessigsäure, [2-Nitro-benzoyl]-glycin, 2-Nitro-hippursäure $C_9H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin, 2-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge (L., *B.* **27**, 3094). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Äther. — Das Bariumsalz bildet Nadeln.

2-Nitro-benzoesäure-bromamid $C_7H_5O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHBr$. *B.* Aus 2-Nitro-benzamid und Kaliumhypobromit (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **8**, 191). — Prismen (aus Eisessig). Monoklin; F: 163—165° (Zers.) (H., v. D.). Löst sich in Natronlauge; beim Erwärmen der Lösung wird 2-Nitro-anilin abgeschieden (H., v. D.). — Liefert bei Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung N-[2-Nitro-phenyl]-urethan (Syst. No. 1671), N-[2-Nitro-phenyl]-N'-[2-nitro-benzoyl]-harnstoff (Syst. No. 1671) und 2-Nitro-benzamid (SWARTZ, *Am.* **19**, 302).

2-Nitro-benzamidjodid $C_7H_6O_2N_2I_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CI_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzonitril und konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2541).

2-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-benzamid und P_2O_5 beim Erhitzen auf 180° (BAERTHLEIN, *B.* **10**, 1713). Aus 2-Nitro-benz-anti-aldoxim durch Kochen mit Wasser, das geringe Mengen Soda oder Borax oder KCN gelöst enthält, neben 2-Nitro-benzamid und Spuren von 2-Nitro-benzoesäure (REISSERT, *B.* **41**, 3815; KALLE & Co., D. R. P. 204477; *C.* **1909** I, 114). Aus 2-Nitro-benz-anti-aldoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 2338). Aus 2-Nitro-phenylglyoxylsäureoxim beim Erwärmen mit Lösungsmitteln (BORSCHE, *B.* **42**, 3600). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure in siedender wäßr. Lösung (REISSERT, *B.* **30**, 1039) oder besser erst bei 50—60° und zuletzt auf siedendem Wasserbade (REI., *B.* **41**, 3812; KALLE & Co., D. R. P. 210563; *C.* **1909** II, 78). Aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid mit Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* **18**, 1444). — *Darst.* Man versetzt ein Gemenge aus 30 g 2-Nitro-anilin und 41,9 g Salzsäure (D: 1,19) nach einigem Stehen mit 300 ccm Wasser, trägt allmählich unter Kühlung und Umschütteln 15 g $NaNO_2$ ein und gießt das Reaktionsprodukt nach 1-stdg. Stehen in eine siedende Lösung von 54,6 g Kupfervitriol und 61 g KCN (von 98%) und 330 ccm Wasser (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 151; vgl. auch BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **24**, 1035). Kann von beigemengtem Cuprocyankalium durch Destillieren mit überhitztem Wasserdampf (PI., MÜ.; PI., SÄMANN, *B.* **29**, 624) oder durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff (BO., HA.) befreit werden. — Nädelchen (aus Wasser oder Eisessig). F: 110° (REI., *B.* **30**, 1039), 109,5° (BO., HA.), 109—110° (GA., ME.), 109° (BAER.; SAND). Leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig, schwieriger in kaltem Wasser und Petroläther (GA., ME.; BO., HA.). — 2-Nitro-benzonitril gibt bei der Reduktion mit Schwefelammon 2-Amino-benzamid (REI., GRUBE, *B.* **42**, 3712). Dasselbe erhält man auch aus 2-Nitro-benzonitril bei Behandlung mit Zinkstaub und Salmiaklösung (REI., GR.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure bei ca. 30° entstehen 2-Amino-benzamid, o-Azoxybenzonitril und die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{C(NH_2) \cdot N:C}_{N \text{———} N}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 3961) (PI., MÜ.). 2-Nitro-benzonitril gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure bei 30° viel o-Azoxybenzonitril und etwas 2-Amino-benzonitril, bei 40—50° viel 2-Amino-benzonitril und wenig o-Azoxybenzonitril. Behandelt man (2 Mol.-Gew.) 2-Nitro-benzonitril mit (3 At.-Gew.) Zinn und 2%iger siedender Salzsäure, so erhält man ausschließlich o-Azoxybenzonitril (PI., MÜ.). Bei der Reduktion

mit Zinn und konz. Salzsäure liefert 2-Nitro-benzonitril 2-Amino-benzonitril und 2-Amino-benzamid (PI., MÜ.); mit Zinnchlorür und Salzsäure kann man ausschließlich 2-Amino-benzonitril erhalten (PI., SÄ.). Auch bei der Reduktion mit Eisen und verd. Essigsäure bei 70° nicht übersteigender Temperatur wird 2-Amino-benzonitril gebildet (KALLE & Co., D. R. P. 212207; *Frdl.* **9**, 171). 2-Nitro-benzonitril konnte nicht durch Alkohol und HCl in den entsprechenden Iminoäther übergeführt werden (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1992). Beim Kochen von 2-Nitro-benzonitril mit Ätznatron und Methylalkohol wird 2-Methoxy-benzamid erhalten (PI., MÜ.). Beim Kochen mit Natriummethylat und absol. Methylalkohol bezw. mit Natriumäthylat und absol. Äthylalkohol erhält man 2-Methoxy- bezw. 2-Äthoxy-benzonitril (RINGER, *R.* **18**, 330). — Die Lösung von 2-Nitro-benzonitril in thiophenhaltigem Benzol färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure indopheninartig blau (REI., *B.* **30**, 1040).

2-Nitro-benzoat des d-Carvoxims $C_{17}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{14}$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) in Benzol (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 404). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 103°. $[\alpha]_D^{20}$: ± 0,0° in Chloroform (p = 4,7044). — Wird durch Kochen mit Natronlauge in 2-Nitro-benzoesäure und d-Carvoxim gespalten.

Benzhydroxamsäure-[2-nitro-benzoat], O-[2-Nitro-benzoyl]-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 2-nitro-benzoesaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid in Äther (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1661). Aus Benzhydroxamsäure und 2-Nitro-benzoylchlorid in Sodalösung (W., S.). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 131—132°.

2-Nitro-benzamidoxim $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid mit einer absol.-alkoh. Lösung von NH_3 (WERNER, *B.* **27**, 2847). Aus 2-Nitro-benzonitril und Hydroxylamin in alkoh. Lösung beim Erhitzen auf 100° (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 151). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O. Verliert das Wasser bei 80° und schmilzt bei 141—142° (W.). Nadeln (aus Benzol). F: 146° (P., M.). Unlöslich in Ligroin, ziemlich löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in warmem Wasser, sehr schwer in kaltem (W.; P. M.).

2-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung von 2-Nitro-benzaldoxim (WERNER, *B.* **27**, 2847). — Nadeln (aus Chloroform). F: 92—94°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Mit alkoh. NH_3 entsteht 2-Nitro-benzamidoxim.

2-Nitro-benzhydrazid, 2-Nitro-benzoylhydrazin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzoesäure-methylester mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf 100° (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 168). — Gelbe bis braune Säulen (aus Wasser). F: 123°; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (C., T.). — Mit $NaNO_2$ entsteht 2-Nitro-benzazid (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 231). — $C_7H_7O_3N_3 + HCl$. Zerfließliche Blättchen (C., T.). — $NaC_7H_6O_3N_3$. *B.* Aus 2-Nitro-benzhydrazid und Natriumäthylat (C., T.). Hellbraun. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isopropyliden-2-nitro-benzhydrazid, Aceton-[2-nitro-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von 2-Nitro-benzhydrazid, gelöst in Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Aceton (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 173). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — Wird von verd. Säuren leicht in Aceton und 2-Nitro-benzhydrazid gespalten.

Benzal-2-nitro-benzhydrazid, Benzaldehyd-[2-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-benzhydrazid in Alkohol mit Benzaldehyd (C., T., *J. pr.* [2] 51, 172). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in kaltem Wasser.

N.N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Aus Acetessigester-[2-nitro-benzoylhydrazon] beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Ansäuern der Lösung in verd. Kalilauge unter Erwärmen (C., T., *J. pr.* [2] **51**, 177). — Nadeln und Blättchen (aus Eisessig). F: oberhalb 250°. Leicht löslich in warmen Alkalien. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in 2-Nitro-benzoesäure und Hydrazin.

Acetessigester-[2-nitro-benzoylhydrazon] $C_{13}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzhydrazid mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester auf 100° (C., T., *J. pr.* [2] 51, 175). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Äther, kaum in Wasser. — Wird durch verdünnte Säuren leicht in 2-Nitro-benzhydrazid und Acetessigester zersetzt. Liefert

beim Erhitzen N.N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin neben anderen Produkten. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in CO_2, Aceton, Alkohol und N.N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin.

2-Nitro-benzazid $C_7H_4O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus 2-Nitro-benzhydrazid in Wasser mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ oder mit Benzoldiazoniumsulfat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 231). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 37,5° (SCHROETER, *B.* **42**, 2339), 36° (ST., R.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (ST., R.). — Zerfällt bei 50° glatt in Stickstoff und [2-Nitro-phenyl]-isocyanat (SCH.).

3-Nitro-benzoesäure, m-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N\cdot C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der Benzoesäure mit Salpetersäure in der Siedehitze (MULDER, *A.* **34**, 297). Aus Benzoesäure und absol. Salpetersäure bei —30°, bei 0° oder bei +30° (HOLLEMAN, *R.* **18**, 290; *Ph. Ch.* **31**, 92). Aus Benzoesäure mit einem Gemenge von Salpeter und konz. Schwefelsäure unter Erwärmen (GERLAND, *A.* **91**, 186; ERNST, *J.* **1860**, 299; MENSCHUTKIN, zit. bei MURETOW, *Z.* **1870**, 641 Anm. 2; GRIESS, *J. pr.* [2] **6**, 384; *B.* **8**, 528; L. LIEBERMANN, *B.* **10**, 862). Aus Benzoesäure mit einem Gemisch von Salpetersäure (97,6%ig) und konz. Schwefelsäure bei 30° (HOLLEMAN, *B.* **39**, 1716). Neben 3-Nitro-benzoesäure entstehen bei der Nitrierung von Benzoesäure 2-Nitro-benzoesäure (GRIESS, *J. pr.* [2] **6**, 384; *A.* **166**, 129) und sehr wenig 4-Nitro-benzoesäure (GRIESS, *B.* **8**, 528; **10**, 1871). Bei Einw. von Gemischen aus rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf Benzoylchlorid oder auf Benzoesäure neben 2-Acetyl-benzoesäure (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 481). Durch längeres Stehen einer Lösung von Benzoylnitrat in Nitrobenzol (FRANCIS, *B.* **39**, 3799). Bei der Oxydation von 3-Nitro-toluol durch Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 25) oder durch Kaliumpermanganatlösung (MONET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **12**, 443). Durch 1-stdg.Erhitzen von 3-Nitro-benzylalkohol mit 10%iger wäßr. Natronlauge auf 100°, neben m-Azoxybenzoesäure und m-Azoxybenzylalkohol (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1168; *A. ch.* [8] **6**, 417). Aus 3-Nitro-benzaldehyd mit alkoh. Kalilauge neben 3-Nitro-benzylalkohol (GRIMAUX, *C. r.* **65**, 211; *Z.* **1867**, 562). Aus 3-Nitro-benzaldehyd durch Einw. von Chromsäure oder heißer Salpeterschwefelsäure (BERTAGNINI, *A.* **79**, 266) oder von Hypochlorit in Gegenwart von Alkali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211959; *C.* **1909** II, 766). Aus 3-Nitro-benzoylcarbinol bei Einw. von frisch gefälltem HgO, von frisch gefälltem Ag_2O, von $KMnO_4$ allein oder bei Gegenwart von Alkali (EVANS, BROCKS, *Am. Soc.* **30**, 406). Das Nitril entsteht aus 3-Nitro-anilin durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumkupfercyanür; man verseift das Nitril durch Kochen mit Natronlauge (SANDMEYER, *B.* **18**, 1494).

Darst. Man trägt feingeriebene Benzoesäure allmählich in Salpetersäure (D: 1,5) ein, kocht 24 Stdn. in einer Retorte und verdunstet dann die Lösung im Wasserbade; den Rückstand vermischt man mit dem 2—3-fachen Volumen Wasser und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, um freie Benzoesäure zu entfernen; die heiße Lösung wird mit Soda genau neutralisiert und das auskrystallisierte Salz der 3-Nitro-benzoesäure aus Wasser umkrystallisiert (HÜBNER, *A.* **222**, 72). Zu einem innigen Gemisch von 100 g durch Schmelzen entwässerter Benzoesäure und 200 g Kaliumnitrat fügt man nach und nach unter fortwährendem Umrühren 300 g 100%ige Schwefelsäure; man beendigt die Reaktion durch vorsichtiges, gelindes Erhitzen, das man solange fortsetzt, bis die Nitrosäuren sich als ölige Schicht über dem Kaliumdisulfat abgeschieden haben; nach dem Erkalten trennt man diese krystallinisch erstarrte Schicht der Nitrosäuren von der Salzmasse; nachdem man das Gemisch der Nitrosäuren zunächst durch zweimaliges Schmelzen mit etwas Wasser gereinigt hat, erhitzt man es in dem 20-fachen Gewicht siedenden Wassers und neutralisiert es mit heißem konz. Barytwasser; hierdurch fällt das Bariumsalz der 3-Nitro-benzoesäure aus, während die Bariumsalze der 2- und 4-Nitro-benzosäure in Lösung bleiben; nach dem Abfiltrieren und Auswaschen zerlegt man das noch durch $BaSO_4$ verunreinigte Bariumsalz der 3-Säure durch Salzsäure, löst die so erhaltene freie 3-Nitro-benzoesäure in Sodalösung, filtriert vom ungelöst gebliebenen $BaSO_4$ und fällt sie aus dem Filtrat wieder durch Salzsäure (MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, Tl. I [Leipzig 1902], S. 573).

3-Nitro-benzoesäure krystallisiert außer in einer bei gewöhnlicher Temperatur stabilen noch in zwei instabilen Formen; alle drei Formen sind monoklin prismatisch (BODEWIG, *Z. Kr.* **4**, 57; *B.* **12**, 1983; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 450, 475). F: 140—141° (NAUMANN, *A.* **133**, 205; WIDNMANN, *A.* **193**, 214), 142° (HÜBNER). Schmilzt unter heißem Wasser zu einem Öl (MULDER, *A.* **34**, 300; GRIESS, *B.* **8**, 529; WIDN.). D_4 (fest): 1,494 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613). Bei 25° enthält 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung 0,0205 Grammol Säure (PHILIP, GARNER, *Soc.* **95**, 1468). 100 Tle. Wasser von 16,5° lösen 0,235 Tle. Säure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 136). Bei 15° lösen 100 g Wasser 0,238 g, 100 g Chloroform 3,45 g Säure (HOLLEMAN, *R.* **17**, 247). Es lösen je 10 ccm Wasser bei 20,5° 0,0314 g, Methylalkohol bei 10,5° 4,7340 g, 90 vol.-%iger Alkohol bei 11,7° 3,135 g, Äther bei 10,2° 2,5175 g, Chloroform bei 10,4° 0,5678 g,

Aceton bei 9,2° 4,1518 g; sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff (OECHSNER DE CONINCK, C. r. 118, 471, 472, 539; A. ch. [7] 4, 543). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 85, 1618. Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure: BRUNI, BERTI, R. A. L. [5] 9 I, 397, in Benzol: PATERNÒ, G. 19, 659, in Naphthalin: AUWERS, ORTON, Ph. Ch. 21, 372. Die alkoh. Lösung zeigt bei niedriger Temperatur (flüssiger Luft) eine schwach gelbliche, kurz andauernde Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, C. 1909 II, 959, 1618). Wärmetönung bei der Lösung in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, C. 1905 II, 436. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: FREUNDLICH, Ph. Ch. 57, 433. Innere Reibung: KULLGREN, Öf. Sv. 1898, 649. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 727,0 Cal., bei konstantem Volumen: 727,7 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, C. r. 121, 422; Bl. [3] 13, 1047). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,45\times10^{-4}$ (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 259), $3,64\times10^{-4}$ (SCHALLER, Ph. Ch. 25, 520), $3,40\times10^{-4}$ (EULER, Ph. Ch. 21, 266). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei verschiedenen Temperaturen: SCH.; EU. Elektrische Leitfähigkeit und Dissoziation bei Verdünnungen von $n/_{128}$ bis $n/_{2048}$ und Temperaturen zwischen 0° und 35°: JONES, JACOBSON, Am. 40, 400. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: LUGININ, A. ch. [5] 17, 259; J. 1878, 96; ALEXEJEW, WERNER, Ж. 21, 483; J. 1889, 239; MASSOL, C. r. 132, 781; Bl. [3] 11, 561. 3-Nitro-benzoesäure bindet bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3, bei 0° bis —15° ein zweites Mol. NH_3, das sie nur mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur wieder abgibt (KORCZYŃSKI, C. 1908 II, 2009). Geschwindigkeit der Absorption von NH_3 durch feste 3-Nitro-benzoesäure: HANTZSCH, Ph. Ch. 48, 305.

Beim Oxydieren von 3-Nitro-benzoesäure mit Chromsäuregemisch entsteht etwas Essigsäure (WIDNMANN, A. 193, 219). 3-Nitro-benzoesaures Natrium liefert beim Kochen mit wäßr. Natriumarsenitlösung m-Azoxybenzoesäure (Syst. No. 2214) (LOESNER, J. pr. [2] 50, 565). Erhitzt man 3-nitro-benzoesaures Natrium mit Natriumdisulfitlösung und kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure, so erhält man 3-Amino-benzoesäure-monosulfonsäure, neben 3-Amino-benzoesäure-disulfonsäure; letztere entsteht vorzugsweise, wenn man die Reaktion mit einer mit Soda alkalisch gemachten Natriumdisulfitlösung vornimmt (WALTER, D. R. P. 109487; C. 1900 II, 408). 3-Nitro-benzoesäure läßt sich durch Schwefelammonium (ZININ, Berzelius' Jahresber. 26, 450; ERNST, J. 1860, 299), durch Eisen und Essigsäure (SCHIFF, A. 101, 94), sowie Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, WILBRAND, A. 128, 265) zu 3-Amino-benzoesäure (Syst. No. 2214) reduzieren. Zur Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure sowie mit Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure vgl. GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, Ph. Ch. 48, 445, 455. 3- Nitro-benzoesäure gibt bei der Reduktion mit alkal. Zinnoxydullösung m-Azoxybenzoesäure und m-Azobenzoesäure (Syst. No. 2139) (GOL., ECKARDT, Ph. Ch. 56, 403). Kinetik dieser Reaktion: GOL., ECK., Ph. Ch. 56, 430. Bei der Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure mit Zinkspänen und Ammoniak wurde m-Azobenzoesäure erhalten (GOLUBEW, Ж. 6, 196). Beim Kochen von 3-Nitro-benzoesäure mit alkoh. Kali (GRIESS, J. 1864, 352) oder mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (USPENSKI, Ж. 23, 91; B. 24 Ref., 666) erhält man m-Azoxybenzoesäure. Beim Kochen von 3-Nitro-benzoesäure mit Natronlauge und Chloroform entsteht m-Azoxybenzoesäure (ELLIOT, Soc. 73, 146). Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure in überschüssiger Natronlauge an einer Platinkathode entsteht fast quantitativ m-Azobenzoesäure (LÖB, Z. El. Ch. 2, 533; HOSTMANN, Ch. Z. 17, 1099). Bei der Elektrolyse der Lösung von 3-Nitro-benzoesäure in konz. Schwefelsäure entsteht 2-Oxy-5-amino-benzoesäure (GATTERMANN, B. 26, 1850). Elektrolytische Reduktion der 3-Nitro-benzoesäure in 30 %iger alkoh. Schwefelsäure zu 3-Amino-benzylalkohol: METTLER, B. 38, 1751. 3-Nitro-benzoesäure gibt mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure 3.5-Dinitro-benzoesäure (TIEMANN, JUDSON, B. 3, 224). Geschwindigkeit der Nitrierung in 95 %iger Schwefelsäure: MARTINSEN, Ph. Ch. 50, 416. Geschwindigkeit der Veresterung der 3-Nitro-benzoesäure mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, B. 42, 318; mit Methylalkohol + Chlorwasserstoff: KELLAS, Ph. Ch. 24, 231, 235; GOLDSCHMIDT, Z. El. Ch. 15, 8; mit Alkohol + Chlorwasserstoff: V. MEYER, B. 28, 1265; GOL., B. 28, 3224; KELLAS, Ph. Ch. 24, 221; KAILAN, A. 351, 193; mit Isobutylalkohol + Chlorwasserstoff: GOL., Z. El. Ch. 15, 7. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Chlorjod werden NaCl, CO_2 und 3-Jod-1-nitro-benzol gebildet (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, C. r. 54, 197; J. 1862, 251).

Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als 3-Nitro-hippursäure über (BERTAGNINI, A. 78, 101).

Bestimmung von 3-Nitro-benzoesäure neben den beiden Isomeren: HOLLEMAN, R. 17, 335; 18, 267; vgl. auch R. 17, 329.

Salze. $NH_4C_7H_4O_4N + C_7H_5O_4N$. Nadeln (MULDER, A. 34, 304; FARMER, Soc. 83, 1444). — $NaC_7H_4O_4N + 3H_2O$. Krystalle. Monoklin prismatisch (v. LANG, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 61 II, 198; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 476). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (HÜBNER, A. 210, 381; 222, 72). Molekulare Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, Ph. Ch. 25, 513). — $KC_7H_4O_4N + C_7H_5O_4N$.

Blaßgelbe Nadeln (FAR.). — $KC_7H_4O_4N + H_2O$. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 7 Tln. kaltem Wasser und in 0,5 Tln. bei 100° (SSOKOLOW, *J. pr.* [1] **93**, 425; *J.* **1864**, 343). — $Cu(C_7H_4O_4N)_2 + H_2O$. Blaues Pulver (MU.). — $AgC_7H_4O_4N$. Schuppen. Ziemlich wenig löslich in siedendem Wasser (NAUMANN, *A.* **133**, 203). — $Ca(C_7H_4O_4N)_2 + 2 H_2O$ (MU.). Blättchen. Verliert bei 110° das Krystallwasser (SS.). Schmilzt wasserfrei oberhalb 250° (NAU.). 1 Tl. löst sich in 30 Tln. kaltem Wasser und in 18 Tln. Wasser bei 100° (SS.). — Doppelsalz mit Calciumbenzoat $Ca(C_7H_5O_2)_2 + Ca(C_7H_4O_4N)_2 + 6 H_2O$. Warzen (SALKOWSKI, *B.* **10**, 1258). — $Sr(C_7H_4O_4N)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Krystallbüschel (MU.). — $Sr(C_7H_4O_4N)_2 + 4 H_2O$. Nadeln (SAL.). — $Ba(C_7H_4O_4N)_2 + 4 H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° alles Krystallwasser (MU.). 1 Tl. Salz löst sich in 265 Tln. kalten Wassers und in 19 Tln. Wasser bei 100° (SS.). Die kalt gesättigte wäßr. Lösung des Salzes wird durch Mineralsäuren nicht gefällt (Unterschied von 2-nitro-benzoesaurem Barium) (BEI., KU., *A.* **163**, 136). — $Zn(C_7H_4O_4N)_2 + 4 H_2O$. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 61 Tln. kaltem Wasser und in 13 Tln. Wasser bei 100° (SS.). — $Zn(C_7H_4O_4N)_2 + 5 H_2O$. Blättrige Krystalle (MU.). — $Cd(C_7H_4O_4N)_2 + 4 H_2O$. Schuppen. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol (SCHIFF, *A.* **104**, 326). — $Th(C_7H_4O_4N)_4$. Voluminöses, stark elektrisches Pulver; unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser, löslich in Aceton, leicht löslich in verd. Mineralsäuren (NEISH, *Am. Soc.* **26**, 780). Wird zur quantitativen Bestimmung von Thorium im Monazit benutzt (KOLB, AHRLE, *Z. Ang.* **18**, 92; N.). — $Pb(C_7H_4O_4N)_2$. Rosetten. Beim Waschen mit Wasser entstehen basische Salze (MU.). — $Mn(C_7H_4O_4N)_2 + 4 H_2O$. Krystalle (MU.). — $Fe(C_7H_4O_4N)_3$. Fleischfarbenes Pulver. Unlöslich in kochendem Wasser (MU.). — Trimethylaminsalz $C_3H_9N + C_7H_5O_4N$. Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Benzol). F: 129°; leicht löslich in kaltem Alkohol, Wasser, Chloroform, Aceton, warmem Benzol, fast unlöslich in CS_2 und Ligroin (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 594).

Methylester $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kochende methylalkoholische Lösung von 3-Nitro-benzoesäure (CHANCEL, *A.* **72**, 275). Aus Benzoesäure-methylester durch HNO_3, neben einer geringen Menge 2-Nitro-benzoesäure-methylester (TAVERNE, *R.* 17, 97). — Nadeln. Farblos (H. MEYER, *M.* **22**, 426). Geruchlos (TRACHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 168). F: 78,5° (TA.; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245; H. M.); Kp: 279° (CH.). Schwer löslich in Methylalkohol (TA.), Äthylalkohol, Äther (CH.). Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 397). Verseifungsgeschwindigkeit: K.

Äthylester $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf eine alkoh. Lösung von 3-Nitro-benzoesäure (KOPP, *J.* **1847/48**, 737; CHANCEL, *A.* **72**, 275). Aus dem salzsauren 3-Nitro-benziminoäthyläther (S. 385) beim Erwärmen mit Wasser (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 1551). — Krystalle. Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 442; *J.* **1877**, 736; BODEWIG, *Z. Kr.* **4**, 61; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 477). F: 47° (K.), 43° (T., E.), 42° (CH.), 41° (bei langsamem Erhitzen) (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4695). Kp: 296° (K.), ca. 298° (CH.). — Zerfällt mit Brom bei 170—200° in 3-Nitro-benzoesäure und Äthylenbromid (NAUMANN, *A.* **133**, 202). Gibt mit Hydroxylamin und NaOH in Alkohol 3-Nitro-benzhydroxamsäure (MEISENHEIMER, PATZIG, *B.* **39**, 2542).

β.β.β-Trichlor-äthylester $C_9H_6O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-äthylalkohol und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von NaOH (ALTSCHUL, V. MEYER, *B.* **26**, 2758). — Blätter. F: 75°.

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{12}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure und linksdrehendem Amylalkohol in Gegenwart von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GUYE, BABEL, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **7**, 26; *C.* **1899** I, 466). — Flüssig. Kp_{53}: 223—225°; D^{19}: 1,144; n_D: 1,5187 (G., B.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{19}$: +7,63°; $[\alpha]_D^{77}$: +5,58° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (Bd. VI, S. 28) (COHEN, ARMES, *Soc.* **87**, 1191). — Dicke Flüssigkeit. Krystallisiert nicht in der Kältemischung. D^{20}: 1,118. $[\alpha]_D^{20}$: −82,77°.

2-Chlor-phenylester $C_{13}H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Schütteln einer 35—50° warmen Lösung von 2-Chlor-phenol in 10%iger Natronlauge mit 3-Nitro-benzoylchlorid (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4371). — Zu Büscheln vereinigte Prismen (aus Ligroin). F: 98°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, leicht in heißem Alkohol.

3-Chlor-phenylester $C_{13}H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog vorstehender Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton + Wasser). F: 94—95°; leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, schwerer in Alkohol, Ligroin (W., *B.* **42**, 4371).

4-Chlor-phenylester $C_{13}H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog vorstehender Verbindung. — Konzentrisch gruppierte Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 124,5°; sehr

leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (W., *B.* **42**, 4373).

2.4.6-Trichlor-phenylester $C_{13}H_6O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Beim Behandeln von Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester mit Salpetersäure (D: 1,48) (DACCOMO, *B.* **18**, 1165; *J.* **1885**, 1242). — Nadeln oder Prismen (aus Äther). F: 131—132°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol.

4-Jod-phenylester $C_{13}H_8O_4NI = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Jod-phenol und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge bei 35—50° (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4375). — Nädelchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, fast unlöslich in kaltem Ligroin.

2-Nitro-phenylester $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von Benzoesäure-[2-nitro-phenyl]-ester in Salpetersäure (D: 1,48) und darauffolgendes Erwärmen (NEUMANN, *B.* **18**, 3320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. Löslich in kaltem Chloroform, heißem Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Eisessig, Aceton, Anilin.

3-Nitro-phenylester $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoesäure-[3-nitro-phenyl]-ester mit Salpetersäure (D: 1,48) (N., *B.* **19**, 2980). — F: 129°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in warmem Alkohol, Ligroin, Äther, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin.

4-Nitro-phenylester $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Eintragen von Benzoesäure-[4-nitro-phenyl]-ester in Salpetersäure (D: 1,48) und nachfolgendes Erwärmen (N., *B.* **19**, 2020). — Nadeln. F: 135,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Alkohol und Eisessig.

2.4.6-Trichlor-3-nitro-phenylester $C_{13}H_5O_6N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester und Salpeterschwefelsäure, neben einer geringen Menge des [2.4.6-Trichlor-3-nitro-phenyl]-esters der 2-Nitro-benzoesäure (DACCOMO, *B.* **18**, 1165; *J.* **1885**, 1243). — Tafeln. F: 146,3° (korr.).

2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenylester $C_{13}H_5O_6N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester, neben dem [2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenyl]-ester der 2-Nitro-benzoesäure (DACCOMO, *Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia* [4] **2**, 274; *B.* **18**, 1168; *J.* **1885**, 1243). — Nadeln. F: 153,8°. 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 14,2° 0,253 Tle. und beim Kochen 2,706 Tle.

2.4-Dinitro-phenylester $C_{13}H_7O_8N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von Benzoesäure-[2-nitro-phenyl]-ester in Salpetersäure (D: 1,53) (NEUMANN, *B.* **18**, 3322). Aus Benzoesäure-[4-nitro-phenyl]-ester auf gleiche Weise (N., *B.* **19**, 2021). — Nadeln (aus Eisessig). Krystalle (aus Aceton). Triklin pinakoidal (ZINGEL, *J.* **1885**, 1451; *Z. Kr.* **10**, 419; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 136). F: 161° (N., *B.* **18**, 3322), 163° (ULEX, zit. bei ZINGEL, *Z. Kr.* **10**, 419). Äußerst schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; leicht in warmem Benzol, Aceton, Anilin, weniger in $CHCl_3$ und Eisessig (N., *B.* **18**, 3322).

3.4-Dinitro-phenylester $C_{13}H_7O_8N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Benzoesäure-[3-nitro-phenyl]-ester und Salpetersäure (D: 1,53) (NEUMANN, *B.* **19**, 2980). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 149°. Wenig löslich in Äther und Ligroin.

4-Azido-phenylester $C_{13}H_8O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$. *B.* Beim Schütteln des Kaliumsalzes des 4-Azido-phenols (Bd. VI, S. 294) mit 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 862). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol. — Wird durch Licht tief gelb gefärbt.

2-Nitro-4-methyl-phenylester $C_{14}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von überschüssigem 3-Nitro-benzoylchlorid in die alkal.-wäßr. Lösung von 2-Nitro-p-kresol (Bd. VI, S. 412) (LELLMANN, EBEL, *B.* **28**, 1129). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol.

3-Nitro-benzylester $C_{14}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd durch Einw. von Aluminiumäthylat in Benzollösung (TISCHTSCHENKO, SSUM, Ж. **38**, 513; *C.* **1906** II, 1554). — Gelbliche Kryställchen. F: 143—144°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, kaltem Chloroform, leicht in heißem Benzol und heißem Chloroform. — Wird durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in 3-Nitro-benzoesäure und 3-Nitro-benzylbromid gespalten.

[2-Methyl-4-benzhydryl-phenyl]-ester, 4-[3-Nitro-benzoyloxy]-3-methyl-triphenylmethan $C_{27}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan (Bd. VI, S. 722) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge bei 35° (BISTRZYCKI, ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3562). — Nadeln (aus Eisessig). F: 93—94°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

Bis-[3-nitro-benzoat] des Resorcins $C_{20}H_{12}O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Bei der Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf Resorcindiacetat (Bd. VI, S. 816) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 860). Aus Resorcin und 3-Nitro-benzoylchlorid (T., R.). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 172°. Unlöslich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Bis-[3-nitro-benzoat] des 4-Nitro-resorcins $C_{20}H_{11}O_{10}N_3 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Resorcindibenzoat (S. 131) mit Salpetersäure (SCHIAPARELLI, ABELLI, *B.* **16**, 873; ERRERA, *G.* **15**, 269). — Amorph. F: 123° (SCH., A.), 123—124° (E.). Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol (E.).

Acetat-[3-nitro-benzoat] des Hydrochinons $C_{15}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzoylchlorid auf Hydrochinondiacetat (Bd. VI, S. 846) bei Gegenwart von $AlCl_3$, neben Hydrochinon-bis-[3-nitro-benzoat] (s. u.) (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 860). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol; unlöslich in kalten wäßr. Alkalien, ziemlich leicht löslich beim Erwärmen.

Bis-[3-nitro-benzoat] des Hydrochinons $C_{20}H_{12}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Bei Einw. von 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzoylchlorid auf Hydrochinondiacetat bei Gegenwart von $AlCl_3$, neben Hydrochinon-acetat-[3-nitro-benzoat] (s. o.) (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 860). Aus Hydrochinon und 3-Nitro-benzoylchlorid oder 3-Nitro-benzoesäure + $POCl_3$ (T., R.). — Nädelchen (aus Essigsäureanhydrid). F: 268°. Unlöslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in Essigsäureanhydrid, leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Oxalsäurediäthylester. — Wird durch alkoh. Kali langsam verseift.

3-Nitro-benzoat des Eugenols $C_{17}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Eugenol, in Alkalilauge gelöst, und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzollösung (RIEDEL, D. R. P. 189333; *C.* **1908** I, 185). — Gelbliche Prismen (aus Essigester). F: 71—72°.

α-Oxy-4-[3-nitro-benzoyloxy]-triphenylmethan, 4-[3-Nitro-benzoyloxy]-triphenylcarbinol $C_{26}H_{19}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4.α-Dioxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1044) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 3078). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 150°. Unlöslich in kalter verd. Kalilauge.

α-Oxy-4-[3-nitro-benzoyloxy]-3-methyl-triphenylmethan, 4-[3-Nitro-benzoyloxy]-3-methyl-triphenylcarbinol $C_{27}H_{21}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol (F: 107—108°) (Bd. VI, S. 1047), 3-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge bei 35° (BISTRZYCKI, ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3560). — Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 118—119°. Unlöslich in verd. Alkalilauge.

Bis-[3-nitro-benzoat] des Protocatechualdehyds $C_{21}H_{12}O_9N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Aus dem Dibenzoat des Protocatechualdehyds (S. 155) mit Salpetersäure (D: 1,52) (HAYDUCK, *B.* **36**, 2930). — Fast weiße Krystallwarzen (aus Alkohol).

Essigsäure-[3-nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_9H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-nitro-benzoesaurem Natrium und Acetylchlorid (GREENE, *Am.* **11**, 415). Durch Kochen von 3-Nitro-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* **34**, 184; ADAM, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 428). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 45° (G.), 47° (AU.). Unlöslich in Wasser (G.), schwer löslich in kaltem Äther, ziemlich in Alkohol (AU.).

Benzoesäure-[3-nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und 3-nitro-benzoesaurem Natrium (GERHARDT, *A.* **87**, 158). — Krystallinisch.

[3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Nitro-benzoesäure und $POCl_3$ (GERHARDT, *A.* **87**, 158). Aus 3-Nitro-benzoesäure und Essigsäureanhydrid durch längeres Erhitzen auf 175° (ADAM, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 428). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 162° (A., W., F.). Fast unlöslich in siedendem Alkohol und Äther (G.).

Bis-[3-nitro-benzoyl]-[d-weinsäure]-dimethylester $C_{20}H_{16}O_{12}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) -]_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Dimethyl-d-tartrat (Bd. III, S. 510) bei 180° (FRANKLAND, HARGER, *Soc.* **85**, 1578). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117,8°. D_4^{103}: 1,3473. $[\alpha]_D^{100}$: —69,22°.

Mono-[3-nitro-benzoyl]-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{15}H_{17}O_9N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Monobenzoyl-[d-weinsäure]-diäthylester (S. 170) durch Nitrierung in der Kälte (FRANKLAND, HEATHCOTE, GREEN, *Soc.* **83**, 168). — Nadeln (aus Eisessig). F: 113,5°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in CS_2 und

Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: $\pm 0^0$ in Benzol; $+12,5^0$ in Alkohol (p = 2,381); $+26,52^0$ in Äthylacetat (p = 4,9675); $+14,26^0$ in Chloroform (p = 4,042); $+4,64^0$ in Pyridin (p = 9,002). — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Wird durch alkoh. Kali leicht verseift.

Bis-[3-nitro-benzoyl]-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{22}H_{20}O_{12}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) -]_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Diäthyl-d-tartrat (Bd. III, S. 512) bei 180° (FRANKLAND, HARGER, *Soc.* **85**, 1578). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 95,8°. D_4^{14}: 1,2788. $[\alpha]_D^{100}$: $-64,35^0$.

Acetyl-[3-nitro-benzoyl]-peroxyd $C_9H_7O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylbenzoylperoxyd (S. 179) mittels rauchender Salpetersäure in der Kälte (NEF, *A.* **298**, 286). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol und Ligroin). F: 68°. Verpufft heftig beim Erhitzen. — Gibt beim Verseifen mit Natronlauge 3-Nitro-benzoesäure.

Bis-[3-nitro-benzoyl]-peroxyd $C_{14}H_8O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O -]_2$. *B.* Aus Dibenzoylperoxyd mit rauchender Salpetersäure (D: 1,505) bei 24-stdg. Stehen (BRODIE, *Soc.* **17**, 271; *J.* **1863**, 317) oder $^3/_4$-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade (VANINO, *B.* **30**, 2003). Durch Nitrieren von Dibenzoylperoxyd mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (V., UHLFELDER, *B.* **33**, 1045). Durch Eingießen einer Lösung von 3-Nitro-benzoylchlorid in mit Natronlauge oder Pyridin versetztes Wasserstoffsuperoxyd (V., U.). — Krystalle (aus Essigester). F: 139° (V., U.; NEF, *A.* **298**, 287). Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol (V.). — Liefert mit Alkalien die Alkalisalze der 3-Nitro-benzoesäure, mit Phenylhydrazin 3-nitro-benzoesaures Phenylhydrazin (V.; N.).

3-Nitro-benzoylnitrat $C_7H_4O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und $AgNO_3$ bei etwas über 35° (FRANCIS, *B.* **39**, 3800). — Krystallinisch. F: 40—50°. Explodiert bei raschem Erhitzen. Bei langsamem Erwärmen entsteht [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid. Letzteres entsteht auch beim Stehen des Nitrats für sich oder in Nitrobenzol. Wird von Wasser sofort zersetzt.

3-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (TAVERNE, *R.* **16**, 254 Anm.) unter Erwärmen (CAHOURS, *A. ch.* [3] **23**, 339; HUGH, *B.* **7**, 1267) oder durch Einw. von $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 426). — Krystalle. F: 35° (H.; T.; H. M.), 33—34° (CLAISEN, THOMPSON, *B.* **12**, 1943). Kp: 275—278° (teilweise Zers.) (H.); Kp_{50-55}: 183—184° (CL., TH.); Kp_{18}: 154—155° (T.). Sehr leicht löslich in Äther (H.). — $C_7H_4O_3NCl + AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 23).

3-Nitro-benzamid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Ammonium-3-nitro-benzoat, wobei aber zuweilen Explosion erfolgt (FIELD, *A.* **65**, 54). Aus 3-Nitro-benzoesäure-äthylester und Ammoniak (CHANCEL, *J.* **1849**, 327; *A.* **72**, 275). Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Ammoniak (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* **132**, 141). Aus Essigsäure-[3-nitro-benzoesäure]-anhydrid (vgl. ADAM, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 428) und Ammoniak (AUTENRIETH, *B.* **34**, 185). Aus 3-Nitro-benzonitril und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 401). Aus 3-Nitro-benzoesäure-bromamid und Natriumäthylat in absol. Alkohol, neben anderen Produkten (SWARTZ, *Am.* **19**, 305). Aus Benzamid durch absol. Salpetersäure (TAVERNE, *R.* **16**, 253). — Bernsteingelbe Krystalle (aus Wasser). Monoklin (STUHLMANN, *J. pr.* [2] **51**, 401; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 525). F: 143° (CL.); 142,7° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290); 141,2° (S.); 140—142° (REICH., B.), 140° (AU.). Kp: 310—315° (CL.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure: REM., REID, *Am.* **21**, 296; durch Barytwasser: REID, *Am.* **24**, 409. Das Silbersalz liefert mit Äthyljodid 3-Nitro-benziminoäthyläther $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 1551). Geschwindigkeit der Überführung in 3-Nitro-benzoesäure-äthylester durch Alkohol + HCl: REID, *Am.* **41**, 488. — $AgC_7H_5O_3N_2$. Schleimiger Niederschlag (TAF., E.).

3-Nitro-benzoesäure-methylamid, N-Methyl-3-nitro-benzamid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-benzamid und höchst konz. Salpetersäure (VAN ROMBURGH, *R.* **4**, 389). Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Methylamin (BLANKSMA, *R.* **21**, 417). — F: 174°.

3-Nitro-benzoesäure-äthylamid, N-Äthyl-3-nitro-benzamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf salzsaures Äthylamin bei Gegenwart von Alkali (SLOSSON, *Am.* **29**, 309). — F: 120°. Löslich in heißem Wasser.

3-Nitro-benzoesäure-[β-brom-äthylamid], N-[β-Brom-äthyl]-3-nitro-benzamid $C_9H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus β-Brom-äthylamin-hydrobromid und 3-Nitro-benzoylchlorid mit Natronlauge unter Erwärmung auf 35—40° (ELFELDT, *B.* **24**, 3218). — Nadeln (aus Benzol). F: 116—117°. Löst sich leicht unter Zersetzung in heißem Wasser. — Beim Erhitzen mit Alkohol und Kalilauge entsteht 2-[3-Nitro-phenyl]-oxazolin (Syst. No. 4195).

3-Nitro-benzoesäure-[β-brom-propylamid], N-[β-Brom-propyl]-3-nitro-benzamid $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Brom-propylamin-hydrobromid mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge (ELFELDT, *B.* **24**, 3220). — Nadeln (aus Benzol). F: 84—85°. — Gibt beim Erhitzen mit Alkohol und 1 Mol.-Gew. Kali 5-Methyl-2-[3-nitro-phenyl]-oxazolin (Syst. No. 4195).

3-Nitro-benzoesäure-[γ-brom-propylamid], N-[γ-Brom-propyl]-3-nitro-benzamid $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Analog vorstehender Verbindung aus γ-Brom-propylamin-hydrobromid (ELFELDT, *B.* **24**, 3221). — Nadeln (aus Benzol). F: 89—90°. — Durch Erhitzen mit Alkohol und Zersetzen mit 1 Mol.-Gew. Alkali entsteht 2-[3-Nitro-phenyl]-pentoxazolin (Syst. No. 4195).

Önanthyliden-bis-[3-nitro-benzamid] $C_{21}H_{24}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Önanthol mit 3-Nitro-benzamid (MEDICUS, *A.* **157**, 47). — Nadeln. F: 170°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kochendem Äther, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien. — Wird beim Kochen mit konz. Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber durch Kochen mit Salzsäure leicht in Önanthol und 3-Nitrobenzamid.

N-Acetyl-3-nitro-benzamid $C_9H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in kleinen Mengen, neben 2-Methyl-4.6-bis-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3814), beim Kochen von salzsaurem 3-Nitro-benzamidin (S. 386) in Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (PINNER, *B.* **28**, 483). — Gelbliche Nadeln. F: 198°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Säuren, Alkalien.

N-Benzoyl-3-nitro-benzamid, 3-Nitro-dibenzamid $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem 3-Nitro-benzamidin (S. 386) und Benzoylchlorid in Gegenwart von K_2CO_3 + Wasser (LOSSEN, NEUBERT, *A.* **265**, 148). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 133—134°.

3.3'-Dinitro-dibenzamid $C_{14}H_9O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO)_2NH$. *B.* Aus 3-Nitro-benzamid und 3-Nitro-benzoylchlorid bei 200° (SCHULZE, *A.* **251**, 172). Beim Erhitzen von 3-Nitrobenzamid im Chlorwasserstoffstrome auf 200° (SCHMIDT, *A.* **251**, 173 Anm.). Beim Eintragen von 3-Nitro-benzonitril in rauchende Schwefelsäure (D: 1,845); man gießt nach einigen Stunden allmählich in kaltes Wasser (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 402). — Tafeln (aus Aceton). Monoklin (STUHLMANN, *J. pr.* [2] **51**, 404). F: 199° (CL.), 195° (SCHU.). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Wasser (CL.). — Wird beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge in 3-Nitro-benzamid und 3-Nitro-benzoesäure zerlegt (CL.).

N-[3-Nitro-benzoyl]-harnstoff $C_8H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Harnstoff und 3-Nitro-benzoylchlorid (GRIESS, *B.* **8**, 222). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Sehr schwer löslich.

O-Methyl-N-[3-nitro-benzoyl]-isoharnstoff $C_9H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:C(NH_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf O-Methyl-isoharnstoff (Bd. III, S. 73) (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 436). — Nadeln. F: 115°.

N-[3-Nitro-benzoyl]-monothiocarbamidsäure-O-methylester $C_9H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von wenig überschüssigem, wasserfreiem Methylalkohol auf [3-Nitro-benzoyl]-thiocarbimid (B., *Am. Soc.* **26**, 424). — Hellgelbe Krystallaggregate (aus 80%igem Alkohol). F: 120°. — Kaliumsalz. Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei ca. 260°.

N-[3-Nitro-benzoyl]-dithiocarbamidsäure-methylester $C_9H_8O_3N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:C(SH)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen 3-Nitro-thiobenzoesäure und Methylrhodanid (Bd. III, S. 175) (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1460). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

N-[3-Nitro-benzoyl]-dithiocarbamidsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-thiobenzoesäure und Äthylrhodanid (Bd. III, S. 175) (J., *Am. Soc.* **28**, 1460). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 158°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

[3-Nitro-benzoyl]-thiocarbimid $C_8H_4O_3N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:CS$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf Bleirhodanid in trocknem Benzol (B., *Am. Soc.* **26**, 424). — Krystalle (aus Petroläther). F: 94°.

Monothiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-[3-nitro-benzoylimid] $C_{11}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Äthyljodid auf in Methylalkohol suspendiertes Kaliumsalz des N-[3-Nitro-benzoyl]-monothiocarbamidsäure-O-methylesters (s. o.) (B., *Am. Soc.* **26**, 424). — Nadeln. F: 78°.

3-Nitro-benzaminoessigsäure, [3-Nitro-benzoyl]-glycin, 3-Nitro-hippursäure $C_9H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harn auf nach Einnehmen von 3-Nitro-benzoesäure (BERTAGNINI, *A.* **78**, 100). Aus 3-Nitro-benzaldehyd bei Verfütterung an Hunde (SIEBER, SMIRNOW, *M.* **8**, 91; vgl. COHN, *H.* **17**, 285). Beim Behandeln von Hippursäure mit Salpeterschwefelsäure (B.). Man stellt durch Schütteln von schwefelsaurem Aminoacetonitril mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Alkalilauge das 3-Nitro-hippursäure-nitril dar, führt es mit alkoh. Salzsäure in den Äthylester über und verseift diesen durch Kochen mit 10%iger Schwefelsäure (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1647). — *Darst.* Man löst 1 Tl. Hippursäure in 4 Tln. rauchender Salpetersäure, setzt ein der angewendeten Salpetersäure gleiches Volumen konz. Schwefelsäure unter Vermeidung von Erwärmung hinzu und erwärmt die Mischung im geschlossenen Gefäß 1—2 Stdn. auf 30—40°; dann verdünnt man mit Wasser, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist, und läßt mehrere Tage in der Kälte stehen, wobei sich der größte Teil der entstandenen Nitrohippursäure abscheidet; aus dem Filtrat erhält man durch Zusatz von Soda, bis Trübung eintritt, eine weitere Menge (CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 254; vgl. SCHWANERT, *A.* **112**, 69; B., *A.* **78**, 109). — Nadeln (aus Wasser). F: 162° (CONR.), 165° (KL.; COHN), 165—167° (SI., SM.). Löslich in 271 Tln. Wasser von 23° (B.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (CONR.). — Gibt mit Polyoxymethylen und konz. Schwefelsäure Methylen-3-nitro-hippursäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot O \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 4271) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 153860; *C.* **1904** II, 678). — Ammoniumsalz. *Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol* (B.). — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, in Alkohol weniger löslich als das Kaliumsalz (B.). — Kaliumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol (B.). — $Cu(C_9H_7O_5N_2)_2 + 5 H_2O$. Blaßblaue Nadeln (aus Alkohol). Verliert bei 100—110° das Krystallwasser. Löslich in heißem Alkohol (B.). — $AgC_9H_7O_5N_2$ (COHN). Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich in kaltem Wasser und in Alkohol (B.). — Magnesiumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (B.). — $Ca(C_9H_7O_5N_2)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem und in Alkohol (B.). — $Ba(C_9H_7O_5N_2)_2 + H_2O$. Blättchen (COHN). — $Zn(C_9H_7O_5N_2)_2 + 6 H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 100—110° das Krystallwasser; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (B.). — $Pb(C_9H_7O_5N_2)_2 + 5 H_2O$. Krystallinisch. Wird bei 100—110° wasserfrei (B.). — Eisensalz. Gelber flockiger Niederschlag (B.). — 3-Nitro-hippursaurer Harnstoff $CH_4ON_2 + C_9H_8O_5N_2$. Prismen (aus Benzol). F: 155° (COHN).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäure-nitril und alkoh. Salzsäure (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1647). Aus salzsaurem Glycinäthylester (Bd. IV, S. 340) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol durch Erhitzen am Rückflußkühler (FRANZEN, *B.* **42**, 2466). — Nadeln (aus Wasser). F: 75° (KL., H.; FR.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in heißem Wasser (KL., H.).

Nitril $C_9H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus schwefelsaurem Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344) und 3-Nitro-benzoylchlorid, Benzol und Alkalilauge (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1647). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol; löslich in konz. Natronlauge.

δ-[3-Nitro-benzamino]-n-valeriansäure $C_{12}H_{14}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von N-[3-Nitro-benzoyl]-piperidin mit der wäßr. Lösung von $KMnO_4$ (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2247; E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 2989 Anm. 1). — Täfelchen (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Essigester). F: 134—135° (SCH.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, weniger in kaltem Essigester, sehr schwer in absol. Äther; löst sich in 8150 Tln. salzsäurehaltigen Wassers (SCH.). — Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in 2-Oxo-1-[3-nitro-benzoyl]-piperidin umgewandelt (SCH.). — Silbersalz. Weißer, gelatinöser Niederschlag (SCH.). — $Ba(C_{12}H_{13}O_5N_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SCH.). — $Zn(C_{12}H_{13}O_5N_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (SCH.). — $Cd(C_{12}H_{13}O_5N_2)_2 + 7 H_2O$. Tafeln. Mäßig löslich in Wasser (SCH.).

α-Brom-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure $C_{12}H_{13}O_5N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-[3-Nitro-benzamino]-n-valeriansäure mit rotem Phosphor und Brom (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 2990). — Nädelchen (aus 60%igem Alkohol). Sintert gegen 120°, schmilzt vollständig bei 125°; sehr leicht löslich in Aceton, Essigester und heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol; löslich in 150 Tln. heißem Wasser (E. F., Z., *B.* **42**, 2991). — Gibt mit Natronlauge 1-[3-Nitro-benzoyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(2) (E. F., Z., *B.* **42**, 2992). Gibt mit $CaCO_3$ und kochendem Wasser das Calciumsalz der α-Oxy-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure (E. F., Z., *B.* **42**, 4881). Liefert mit Ammoniak *α-Amino-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure (E. F., Z., B.* **42**, *2991).*

α-Oxy-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure $C_{12}H_{14}O_6N_2$ = $O_2N·C_6H_4·CO·NH·CH_2·CH_2·CH_2·CH(OH)·CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure mit Wasser und $CaCO_3$ und Zersetzen des entstandenen Calciumsalzes mit verd. Schwefelsäure (E. F., Z., *B.* **42**, 4881). — Gelbliches Öl. — $Ca(C_{12}H_{13}O_6N_2)_2 + 4(?)H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Das wasserhaltige Salz schmilzt gegen 80° in seinem Krystallwasser, wird dann wieder fest und bleibt noch bei 200° ungeschmolzen. Löslich in etwa 15 Tln. heißem Wasser.

N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{14}O_6N_4$ = $[O_2N·C_6H_4·CO·NH·CH_2-]_2$. *B.* Aus Äthylendiamin und 3-Nitro-benzoylchlorid oder [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid in Gegenwart von Äther (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 383, 385). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 257°. Schwer löslich in Eisessig.

α-Amino-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure, $N^δ$-[3-Nitro-benzoyl]-ornithin $C_{12}H_{15}O_5N_3$ = $O_2N·C_6H_4·CO·NH·CH_2·CH_2·CH_2·CH(NH_2)·CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure und konz. wäßr. Ammoniak (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 2991). — Krystallpulver. Schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 250° nach vorheriger Bräunung.

α-Methylamino-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure, $N^α$-Methyl-$N^δ$-[3-nitro-benzoyl]-ornithin $C_{13}H_{17}O_5N_3$ = $O_2N·C_6H_4·CO·NH·CH_2·CH_2·CH_2·CH(NH·CH_3)·CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure und 33 %iger wäßr. Methylaminlösung (E. F., Z., *B.* **42**, 2992). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich über 200° bräunlich. F: ca. 240° (Zers.).

3-Nitro-benzoesäure-chloramid $C_7H_5O_3N_2Cl$ = $O_2N·C_6H_4·CO·NHCl$. *B.* Durch Einw. von NaOCl auf 3-Nitro-benzamid (STIEGLITZ, EARLE, *Am.* **30**, 402). — Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 183—184° (Zers.). — Gibt mit Diazomethan 3-Nitro-benzchloriminomethyläther (s. u.).

3-Nitro-benzoesäure-methylchloramid, N-Chlor-N-methyl-3-nitro-benzamid $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $O_2N·C_6H_4·CO·NCl·CH_3$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Chlor auf N-Methyl-3-nitro-benzamid (S. 381) bei 40° in Gegenwart von Wasser (ST., E., *Am.* **30**, 408). — Prismen (aus Ligroin). F: 76—77°. — Bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff wird N-Methyl-3-nitro-benzamid zurückgebildet.

N.N'-Dichlor-N.N'-bis-[3-nitro-benzoyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{12}O_6N_4Cl_2$ = $[O_2N·C_6H_4·CO·NCl·CH_2-]_2$. *B.* Durch Zusatz von Chlorkalklösung zu einer warmen Lösung von N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-äthylendiamin (s. o.) in Eisessig (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 386). — Platten (aus Chloroform). F: 173°. Schwer löslich in Chloroform und Eisessig. — Explodiert beim schnellen Erhitzen in der Flamme.

3-Nitro-benzoesäure-bromamid $C_7H_5O_3N_2Br$ = $O_2N·C_6H_4·CO·NHBr$. *B.* Aus 3-Nitro-benzamid und Kaliumhypobromit (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **8**, 193). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 175—177° unter Zersetzung; wenig löslich in kaltem Benzol, Äther, $CHCl_3$ und CS_2 (H., v. D.). — Einw. von Natriumäthylat: SWARTZ, *Am.* **19**, 304. — $KC_7H_4O_3N_2Br$. Verpufft bei 100°, löslich in Wasser (H., v. D.). — $AgC_7H_4O_3N_2Br$. Gelatinöser Niederschlag (H., v. D.).

3-Nitro-benzamidjodid $C_7H_6O_3N_2I_2$ = $O_2N·C_6H_4·CI_2·NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzonitril und konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2541).

3-Nitro-benziminomethyläther $C_8H_8O_3N_2$ = $O_2N·C_6H_4·C(:NH)·O·CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Nitro-benzonitril, absol. Methylalkohol und Chlorwasserstoff in Gegenwart von trocknem Äther; durch Behandeln mit Natronlauge erhält man die freie Base (DERBY, *Am.* **39**, 443, 447; SCHLESINGER, *Am.* **39**, 759). — Blaßgelb. F: 50,6° (D.), 53° (SCHL.). Schwer löslich in Wasser (SCHL.; D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: $3{,}7 \times 10^{-10}$ (D., *Am.* **39**, 454). — Geschwindigkeit der Zersetzung in 3-Nitro-benzonitril und Methylalkohol durch Wasser bei 18°: D., *Am.* **39**, 471, durch Alkali: SCHL., *Am.* **39**, 759. Geschwindigkeit der Zersetzung in 3-Nitro-benzoesäure-methylester und Ammoniumchlorid durch Salzsäure bei 18°: D., *Am.* **39**, 463. Gibt mit Natriumhypochlorit (STIEGLITZ, EARLE, *Am.* **30**, 405) oder besser mit freier unterchloriger Säure (HILPERT, *Am.* **40**, 157) die beiden stereoisomeren 3-Nitro-benzchloriminomethyläther (s. u.).

3-Nitro-benzchloriminomethyläther $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $O_2N·C_6H_4·C(:NCl)·O·CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen, entsprechend den Formeln $\begin{matrix}O_2N·C_6H_4·C·O·CH_3\\ \| \\ Cl·N\end{matrix}$ und

$\begin{matrix}O_2N·C_6H_4·C·O·CH_3\\ \| \\ N·Cl\end{matrix}$.

Hochschmelzende Form, α-Form. Zur Konfiguration vgl. HILPERT, *Am.* **40**, 154. — *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf 3-Nitro-benzoesäurechloramid in trocknem Äther (STIEGLITZ, EARLE, *Am.* **30**, 403). Aus 3-Nitro-benziminomethyläther durch Behandlung mit überschüssigem Natriumhypochlorit (ST., E.) oder besser mit freier unterchloriger Säure (H., *Am.* **40**, 157), neben der β-Form; man erhält die reine α-Form durch Krystallisation des Gemisches aus Chloroform + Ligroin (H.). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 88° (ST., *Am.* **40**, 37). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, löslich in Äther und heißem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin (ST., E.). Geht bei der Einw. von Chlor bei 90° in die β-Form über (ST., *Am.* **40**, 37; H.). Gibt bei Behandlung mit trocknem Chlorwasserstoff in Ligroin salzsauren 3-Nitro-benziminomethyläther (ST., E.; H.).

Niedrigschmelzende Form, β-Form. Zur Konfiguration vgl. HILPERT, *Am.* **40**, 154. — *B.* Aus 3-Nitro-benziminomethyläther durch Einw. von überschüssigem Natriumhypochlorit bei 30° (STIEGLITZ, EARLE, *Am.* **30**, 405) oder besser von freier unterchloriger Säure (H.), neben der α-Form. Man erhält die β-Form rein, wenn man das Gemisch von α- und β-Form bei 90° mit Chlor behandelt (H.). — Prismen. F: 84° (ST., *Am.* **40**, 37). In Ligroin und Chloroform leichter löslich als die α-Form (ST.; H.). — Geht bei der Einw. von Chlor bei 90° nur in geringem Maße in die α-Verbindung über (ST.; H.). Durch Chlorwasserstoff in trocknem Ligroin entsteht das Hydrochlorid des 3-Nitro-benziminomethyläthers (ST., E.).

3-Nitro-benzbromiminomethyläther $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NBr)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von unterbromiger Säure auf 3-Nitro-benziminomethyläther (HILPERT, *Am.* **40**, 191). — Platten (aus Chloroform + Ligroin). F: 99,5°. Nadeln (aus Ligroin). F: 101°.

3-Nitro-benziminoäthyläther $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei mehrtägigem Erwärmen des Silbersalzes des 3-Nitro-benzamids mit überschüssigem Äthyljodid auf 50° und darauffolgendem Zusatz von äther. Chlorwasserstoff (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 1551). Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzonitril, gelöst in möglichst wenig Benzol, und 1 Mol.-Gew. Alkohol und läßt einige Tage stehen (LOSSEN, NEUBERT, *A.* **265**, 144). Mit Na_2CO_3 in der Kälte erhält man aus dem Hydrochlorid die Base (T., E.; L., N.). — Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1\times 10^{-9}$ (STIEGLITZ, *Am.* **39**, 181). — Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Wasser entsteht 3-Nitro-benzoesäure-äthylester (T., E.). Geschwindigkeit der Zersetzung des Hydrochlorids in 3-Nitro-benzoesäure-äthylester und Salmiak durch Wasser: MC CRACKEN *Am.* **39**, 607. Mit alkoh. Ammoniak bildet sich 3-Nitro-benzamidin (T., E.; L., N.). — $C_9H_{10}O_3N_2 + HCl$ (T., E.; L., N.). Undeutlich krystallinisch. — Saures Oxalat $C_9H_{10}O_3N_2 + C_2H_2O_4$. Schmilzt unter Zersetzung bei 132° (T., E.). — $2C_9H_{10}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelber Niederschlag (L., N.).

3-Nitro-benzchloriminoäthyläther $C_9H_9O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4C(:NCl)\cdot O\cdot C_2H_5$. Existiert in 2 stereoisomeren Formen.

Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Beim Eintropfen des Hydrochlorids des 3-Nitro-benziminoäthyläthers in überschüssige Natrium- oder Calciumhypochloritlösung bei 30° (SLOSSON, *Am.* **29**, 314), neben der niedriger schmelzenden Form (STIEGLITZ, *Am.* **40**, 38). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63° (ST.).

Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* siehe bei der höherschmelzenden Form. — Prismen. F: 52° (ST., *Am.* **40**, 38). — Wird durch trocknes Chlor in die α-Form übergeführt (ST.).

3-Nitro-benzbromiminoäthyläther $C_9H_9O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NBr)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Nitro-benziminoäthyläthers und Kaliumhypobromitlösung in der Kälte (SLOSSON, *Am.* **29**, 316). — F: 71°. — Gibt mit verd. Salzsäure 3-Nitro-benzoesäureäthylester.

3-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Nitrieren von Benzonitril mit rauchender Salpetersäure (GERLAND in: Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, herausgegeben von LIEBIG, POGGENDORFF und WÖHLER, Suppl.-Band [Braunschweig 1850], S. 514; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **146**, 336) oder mit KNO_3 + konz. Schwefelsäure in der Kälte (SCHÖPFF, *B.* **18**, 1063; BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 468). Beim Behandeln von 3-Nitro-benzamid mit PCl_5 (BEI., KU.) oder mit P_2O_5 (ENGLER, *A.* **149**, 297; FRICKE, *B.* **7**, 1321). Aus 3-Nitro-anilin durch Diazotieren und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* **18**, 1494; BO., BEA.). Beim Stehen einer in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigten absol. äther. Lösung des 3-Nitro-benz-anti-aldoximbenzoates (S. 289) (MINUNNI, VASSALLO, *G.* **26** I, 458). — Nadeln (aus Wasser). F: 115° (E.; FR.; SA.), 117—118° (BEI., KU.; M., V.), 117—117,5° (korr.) (BO., BEA.), 118° (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 400 Anm. 2). Sublimiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt; ist mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Eisessig, Äther, löslich in heißem Wasser, Alkohol, unlöslich in Petroläther (BO., BEA.). — Geht durch Zinn und Salzsäure beim Erwärmen in 3-Amino-benzoesäure über (BEI., KU.). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure

bei einer 40° nicht überschreitenden Temperatur (Bo., BEA.) oder mit Zinn und Eisessig (FR.) 3-Amino-benzonitril. Wird durch Zink und Salzsäure oder durch Schwefelammonium zu 3-Amino-benzonitril reduziert (A. W. HOFMANN, *B.* 1, 195; E.). Wird durch Kochen mit Natronlauge zu 3-Nitro-benzoesäure verseift (SA.). Mit rauchender Schwefelsäure (D: 1,845) entsteht 3.3'-Dinitro-dibenzamid (S. 382) (CL.). Konz. Schwefelsäure liefert 3-Nitro-benzamid (CL.). Durch Digerieren mit Hydroxylaminlösung bei 100° erhält man 3-Nitro-benzamidoxim (SCH.). Durch Behandlung mit Alkohol + Chlorwasserstoff entsteht salzsaurer 3-Nitro-benziminoäthyläther (LOSSEN, NEUBERT, *A.* **265**, 144).

3-Nitro-benzamidin $C_7H_7O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem 3-Nitro-benziminoäthyläther (S. 385) und alkoh. Ammoniak in der Kälte; durch Alkalien in der Kälte erhält man die freie Base (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 1552; LOSSEN, NEUBERT, *A.* **265**, 146; PINNER, *B.* **28**, 482). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 89° (P.). Leicht löslich in Alkohol, warmem Benzol, schwer in Wasser, Ligroin (P.). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids für sich bilden sich 3-Nitro-benzonitril und NH_4Cl (L., N.). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man 3-Amino-benzamidin (P.). 3-Nitro-benzamidin gibt beim Erhitzen mit Natronlauge 3-Nitro-benzamid, 3-Nitro-benzoesäure und (zuweilen) 3-Nitro-benzonitril (L., N.). Mit Hydroxylamin entsteht 3-Nitro-benzamidoxim (S. 387) (L., N.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit trocknem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht neben wenig N-Acetyl-3-nitro-benzamid das 2-Methyl-4.6-bis-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3814) (P.). Versetzt man eine Lösung von salzsaurem 3-Nitro-benzamidin mit überschüssigem Kaliumnitrit und fügt dann Salpetersäure hinzu, bis regelmäßige Gasentwicklung eintritt, so scheiden sich das Kaliumsalz und das 3-Nitro-benzamidin-Salz der 3-Nitro-benzenyldioxytetrazotsäure (S. 388) aus (L., N.). 3-Nitro-benzamidin liefert mit Äthyljodid in Äther N-Äthyl-3-nitro-benzamidin-hydrojodid (s. u.) (L., N.). Bildet mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonatlösung N-Benzoyl-3-nitro-benzamid (S. 382) (L., N.). Gibt mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Natronlauge N-Carbäthoxy-3-nitro-benzamidin (s. u.) (P.). Reagiert mit Phosgen in Gegenwart von Toluol und Natronlauge unter Bildung von 6-Oxo-2.4-bis-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin-dihydrid (Syst. No. 3881) (P.). Mit Phenylcyanat und Natronlauge bildet sich N.N'-Bis-phenylcarbaminyl-3-nitro-benzamidin (Syst. No. 1628) neben N-Phenylcarbaminyl-3-nitro-benzamidin (Syst. No. 1628) (P.), mit Phenylsenföl und Natronlauge N-Phenylthiocarbaminyl-3-nitro-benzamidin (P.). Kondensiert sich mit Acetessigester zu 6-Oxo-4-methyl-2-[3-nitro-phenyl]-pyrimidin-dihydrid (Syst. No. 3569), mit Benzoylessigester zu 6-Oxo-4-phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-pyrimidin-dihydrid (Syst. No. 3573) (P.). 3-Nitro-benzamidin gibt mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (P.). — $C_7H_7O_2N_3 + HCl$ (L., N.). Prismen (aus absol. Alkohol). Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 240°; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (T., E.). — $2C_7H_7O_2N_3 + H_2SO_4$. Leicht löslich in Wasser, absol. Alkohol (L., N.). — $C_7H_7O_2N_3 + HNO_3$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser) (L., N.). — $2C_7H_7O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Prismen (aus Alkohol) (L., N.).

N-Äthyl-3-nitro-benzamidin $C_9H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzamidin in äther. Lösung und Äthyljodid; man behandelt das ausgeschiedene Hydrojodid mit Natronlauge; die Base gibt mit Platinchlorid in Äther das Platindoppelsalz $2C_9H_{11}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (LOSSEN, NEUBERT, *A.* **265**, 150).

N-Carbäthoxy-3-nitro-benzamidin, 3-Nitro-benzamidin-N-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen unter Umschütteln von Chlorameisensäureäthylester in die mit Natronlauge versetzte Lösung von salzsaurem 3-Nitro-benzamidin (PINNER, *B.* **28**, 483). — Prismen (aus Alkohol). F: 176°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3-Nitro-benzoat des [d-Campher]-oxims $C_{17}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Aus [d-Campher]-oxim (Bd. VII, S. 112) und 3-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (FORSTER, *Soc.* **85**, 905). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. $[\alpha]_D^{21}$: —33,8° (0,48 g in 25 ccm Chloroform).

3-Nitro-benzoat des d-Carvoxims $C_{17}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{14}$. *B.* Aus gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 25°. $[\alpha]_D^{23,5}$: +20,68° (in Chloroform; p = 4,5845).

Benzhydroxamsäure-[3-nitro-benzoat], O-[3-Nitro-benzoyl]-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 3-nitrobenzoesaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid (S. 316) in Äther, neben Diphenylfuroxan

und 3-Nitro-benzoesäure (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1659). Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf Benzhydroxamsäure in Sodalösung (W., SK.). — Nadeln (aus Benzol). F: 151°.

3-Nitro-benzhydroxamsäure $C_7H_6O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Hydroxylamin in Gegenwart von Soda neben dem 3-Nitro-benzoat der 3-Nitro-benzhydroxamsäure (s. u.) (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1662). Das Natriumsalz entsteht aus 3-Nitro-benzoesäure-äthylester mit Hydroxylamin und NaOH in absol. Alkohol; man zerlegt es mit verd. Schwefelsäure (MEISENHEIMER, PATZIG, *B.* **39**, 2542). Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit dem Natriumsalz der Nitrohydroxylaminsäure in wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol (ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 33). — Körnchen (aus Chloroform). F: 153° (Zers.) (A., F.; M., P.), 151° (W., SK.). — Die Lösung wird mit $FeCl_3$ rot (M., P.). Färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an (W., *B.* **41**, 1069). — $NaC_7H_5O_4N_2$. Gelb. Leicht löslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen (M., P.).

3-Nitro-benzhydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-[3-nitro-benzoyl]-hydroxylamin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von benzoesaurem Silber auf 3-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid in Äther (neben Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxan und Benzoesäure) (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1663). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 3-Nitro-benzhydroxamsäure in Gegenwart von Sodalösung (W., SK.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 153—154°.

3-Nitro-benzhydroxamsäure-[3-nitro-benzoat], O.N-Bis-[3-nitro-benzoyl]-hydroxylamin, 3.3'-Dinitro-dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_9O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von 3-nitro-benzoesaurem Silber auf 3-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid in Äther, neben Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxan (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1662). Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Hydroxylamin bei Gegenwart von Sodalösung, neben 3-Nitro-benzhydroxamsäure (s. o.) (W., SK.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°.

3-Nitro-benzamidoxim $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Bei 5-stdg. Digerieren von 3-Nitro-benzonitril mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda bei 100° (SCHÖPFF, *B.* **18**, 1063). Aus 3-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid und NH_3 in absol. Alkohol (WERNER, *B.* **27**, 2848). — Orangefarbene Nadeln. F: 174° (SCH.). Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin (SCH.). — Mit Brom + Eisessig entsteht bromwasserstoffsaures 5-Amino-3.5-bis-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-dihydrid-(4.5) $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N \cdot O}{NH}{>}C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH_2$ + HBr (Syst. No. 4607) (KRÜMMEL, *B.* **28**, 2230). Gibt mit Essigsäureanhydrid 5-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N-O}{N}{>}C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4492) mit Benzoylchlorid 5-Phenyl-3-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) (SCH.). — $C_7H_7O_3N_3$ + HCl. Krystallinisch (SCH.). — $2C_7H_7O_3N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangefarbene Prismen (SCH.). — Natriumsalz. Rote krystallinische Masse (SCH.).

O-Äthyl-3-nitro-benzamidoxim, 3-Nitro-benzamidoximäthyläther $C_9H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3-Nitro-benzamidoxims mit Äthyljodid und Alkohol (SCHÖPFF, *B.* **18**, 1064). — Prismen. Schmilzt etwas unterhalb Zimmertemperatur. Nicht destillierbar. — $C_9H_{11}O_3N_3$ + HCl. Leicht zersetzlich.

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-3-nitro-benzamidoxim, 3-Nitro-benzamidoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{13}H_9O_7N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzamidoxim und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart von Natriumäthylat (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2694). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 222°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in $CHCl_3$. — Durch Kochen mit Alkohol und KOH entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4495).

$O_2N \cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O-N}{NH-C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}$

O-Benzyl-3-nitro-benzamidoxim, 3-Nitro-benzamidoximbenzyläther $C_{14}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3-Nitro-benzamidoxims und Benzylchlorid (SCHÖPFF, *B.* **18**, 1065). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 58°. Löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol, leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

O-Carbäthoxy-3-nitro-benzamidoxim, 3-Nitro-benzamidoxim-O-carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzamidoxim und Chlorameisensäureäthylester (SCHÖPFF, *B.* **18**, 1066). — Nadeln. F: 152—153°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

3-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldoxim und Chlor in Chloroform (WERNER, *B.* **27**, 2847). — Krystalle. F: 94—95°; leicht löslich in Alkohol und Äther (W.). — Liefert beim Erhitzen hauptsächlich 3-Nitro-benzonitril (W., BLOCH, *B.* **32**, 1976).

3-Nitro-benzhydrazid, 3-Nitro-benzoylhydrazin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Nitro-benzoesäure-methylester und Hydrazinhydrat in Gegenwart von Alkohol (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 169). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°. Schwerer löslich in heißem Alkohol und Wasser als 2-Nitro-benzhydrazid. — $C_7H_7O_3N_3 + HCl$. Zerfließliche Blättchen. — $NaC_7H_6O_3N_3$. Hellbraun. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isopropyliden-3-nitro-benzhydrazid, Aceton-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzhydrazid und Aceton in Gegenwart von Wasser (C., T., *J. pr.* [2] **51**, 174). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Unlöslich in Wasser, Äther, leicht löslich in Alkohol.

Benzal-3-nitro-benzhydrazid, Benzaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-benzhydrazid in Alkohol mit Benzaldehyd (C., T., *J. pr.* [2] **51**, 172). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 203°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

[β-Phenyl-propyliden]-3-nitro-benzhydrazid, Hydratropaaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{16}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydratropaaldehyd (Bd. VII, S. 305) und 3-Nitro-benzhydrazid (KLAGES, *B.* **38**, 1971). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-3-nitro-benzhydrazid, Vanillin-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillin und 3-Nitro-benzhydrazid in wäßr. Lösung (HANUŠ, *C.* **1906** I, 89). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser oder Alkohol.

N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit 3-Nitro-benzhydrazid, neben Acetessigester-[3-nitro-benzoyl-hydrazon] (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 274; vgl. C., TRACHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 177). Aus Acetessigester-[3-nitro-benzoylhydrazon] beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Ansäuern der erwärmten verd. alkal. Lösung (C., T.). — Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 242° (C., T.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in heißem Alkohol (C., T.).

Acetessigester-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{13}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht bei 2—3-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzhydrazid mit wenig mehr als 1 Mol.-Gew. Acetessigester auf 100° (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2], **51**, 175; *C.*, *J. pr.* [2] **52**, 274), neben N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-hydrazin (C.); man kocht das Produkt mit Wasser aus, wobei N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-hydrazin ungelöst bleibt (C.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106° (C., TRACHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 175). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (C., T.). — Beim Stehen mit konz. Ammoniak entsteht wenig N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-hydrazin (C.); in besserer Ausbeute entsteht dasselbe beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen der verd. alkal. Lösung mit Säuren (C., T.).

3-Nitro-benzenyldioxytetrazotsäure $C_7H_5O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NO) \cdot N:N \cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben dem 3-Nitro-benzamidinsalz (s. u.) aus salzsaurem 3-Nitro-benzamidin, KNO_2 und verd. Salpetersäure (LOSSEN, NEUBERT, *A.* **263**, 88). — Die freie Säure zerfällt sofort in 3-Nitro-benzonitril, HNO_2 und Stickstoff. — $NH_4C_7H_4O_4N_5$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Verpufft bei 152°. — Hydroxylaminsalz $NH_3O + C_7H_5O_4N_5$. Nadeln. — $KC_7H_4O_4N_5$. Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Sehr explosiv. — $AgC_7H_4O_4N_5$. Niederschlag. — $Ba(C_7H_4O_4N_5)_2$. Niederschlag. Kaum löslich in Wasser, Alkohol. — 3-Nitro-benzamidinsalz $C_7H_7O_2N_3 + C_7H_5O_4N_5$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt und zersetzt sich gegen 176°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3-Nitro-benzazid $C_7H_4O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzhydrazid, gelöst in sehr verd. Salpetersäure, und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (CURTIUS, STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 228). Aus 3-Nitro-benzhydrazid, gelöst in Wasser und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsulfat (C., ST., R.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 68° (C., STR., R.). Verpufft beim Erhitzen; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Eisessig (C., STR., R.). — Liefert beim Erhitzen in Benzol 3-Nitro-phenylisocyanat (STOERMER, *B.* **42**, 3133). Beim Kochen mit Wasser entsteht N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-

harnstoff (C., STR., R.). Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht 3-Nitro-carbanilsäure-äthylester (C., STR., R.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erfolgt Zerfall in CO_2 und N-Acetyl-3-nitro-anilin (C., STR., R.).

4-Nitro-benzoesäure, p-Nitro-benzoesäure (Nitrodracylsäure) $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Toluol mit rauchender Salpetersäure (GLÉNARD, BOUDAULT, *C. r.* **19**, 505; *A.* **48**, 344; WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **126**, 255; **128**, 258; G. FISCHER, *A.* **127**, 137), neben 3-Nitro-benzoesäure (REICHENBACH, BEIL., *A.* **132**, 137; BEIL., GEITNER, *A.* **139**, 335). Bei der Oxydation von 4-Nitro-toluol mit starker Salpetersäure (WIL., BEIL., *A.* **128**, 259; ROSENSTIEHL, *C. r.* **69**, 762; *Z.* **1869**, 701), mit Chromsäuregemisch (BEIL., GEIT.; KÖRNER, *C. r.* **69**, 477; *Z.* **1869**, 636; ROS.; SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* **2**, 519) oder mit verd. Permanganatlösung (MICHAEL, NORTON, *B.* **10**, 580). Neben 4-Nitro-benzaldehyd bei der Oxydation von 4-Nitro-toluol mit Cerdioxydverbindungen in 60—70%iger Schwefelsäure bei 80—85° (Höchster Farbw., D. R. P. 174238; *C.* **1906 II**, 1297). Aus 4-Nitro-toluol durch elektrolytische Oxydation bei Gegenwart von Mangansalzen (als Sauerstoffüberträgern) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117129; *C.* **1901 I**, 285). Aus 4-Nitro-benzylchlorid durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (BEIL., GEIT.). Bei der Oxydation von 4-Nitro-benzylalkohol (BEIL., KUHLBERG, *A.* **147**, 344). Durch Kochen von 4-Nitro-benzylalkohol mit 10%iger wäßr. Natronlauge, neben p-Azobenzoesäure und anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1171; *A. ch.* [8] **6**, 420). Bei der Oxydation der 4-Nitro-hydrozimtsäure (BUCHANAN, GLASER, *Z.* **1869**, 194) oder ihres Äthylesters (BEIL., KUHL., *A.* **163**, 134) mit Chromsäuregemisch. Das Nitril entsteht aus 4-Nitro-anilin durch Diazotierung in Salzsäure und Behandeln der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumkupfercyanür; man verseift es durch Kochen mit Natronlauge (SANDMEYER, *B.* **18**, 1492). Aus Desoxybenzoin mit Salpetersäure (D: 1,2) in der Wärme, neben anderen Produkten (ZININ, *A. Spl.* **3**, 153). Bei der Oxydation von p-Nitro-zimtsäure-äthylester mit Chromsäuregemisch (BEIL., KUHLBERG, *A.* **163**, 128). In kleiner Menge neben etwas 2-Nitro- und viel 3-Nitro-benzoesäure beim Nitrieren von Benzoesäure mit Salpeter + konz. Schwefelsäure (GRIESS, *B.* **8**, 528; **10**, 1871; LADENBURG, *B.* **8**, 536; WIDNMANN, *A.* **193**, 204, 240), mit Salpetersäure (97,6%) + konz. Schwefelsäure bei 30° (HOLLEMAN, *B.* **39**, 1716) sowie mit absol. Salpetersäure bei 30° (HOLL., *B.* **18**, 290; *Ph. Ch.* **31**, 92). — *Darst.* Man oxydiert 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-toluol mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. Kaliumpermanganat, gelöst in der 40-fachen Menge Wasser (MICHAEL, NORTON, *B.* **10**, 580). Man kocht während 18 Stdn. 50 g 4-Nitro-toluol mit 250 g CrO_3, 110 g Schwefelsäure und 450 g Wasser (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* **2**, 519).

Blättchen (aus siedendem Wasser). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *A.* **193**, 226; STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 485; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 478). F: 238° (MI., NOR.; WIDNMANN, *A.* **193**, 226), 240° (G. FI.; WIL., BEIL., *A.* **128**, 261). Sublimiert in Nadeln (G. FI.). Leicht löslich in siedendem Wasser (G. FI.). Bei 15° lösen 100 g Wasser 0,0213 g, 100 g Chloroform 0,088 g (HOLLEMAN, *R.* **17**, 249, 257). 1 Liter Wasser löst bei 25° 0,00164 Gramm-Mol. (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 395). Es lösen je 10 ccm: Wasser bei 20,5° 0,0042 g, Methylalkohol bei 9,6° 0,1636 g, 90 vol.-%iger Äthylalkohol bei 9,9° 0,0903 g, Äther bei 12,5° 0,2260 g, Chloroform bei 10,4° 0,0066 g, Aceton bei 10° 0,4553 g (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **118**, 471, 539; *A. ch.* [7] **4**, 543). 4-Nitro-benzoesäure ist sehr schwer löslich in CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroin (OE. DE C.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 372; in Ameisensäure: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9 I**, 397; in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 52. Die alkoh. Lösung der 4-Nitro-benzoesäure zeigt bei niedriger Temperatur (flüssige Luft) schwach gelbliche, kurz andauernde Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909 II**, 959, 1618). Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 649. Molekulare Verbrennungswärme beim konstanten Druck: 728,8 Cal., beim konstanten Volumen: 729,6 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] **13**, 1047). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,96 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 259). Zur Bestimmung der Affinitätskonstante durch Ermittlung des Grades der Farbveränderung von Methylorange vgl. VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 162. — Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 483; MASSOL, *C. r.* **132**, 781; *Bl.* [3] **11**, 561. 4-Nitro-benzoesäure bindet bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1908 II**, 2009). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure (WIDN.). Wird durch Schwefelammon zu 4-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) reduziert (G. FI., *A.* **127**, 143). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Natriumsalz der 4-Nitro-benzoesäure entsteht hauptsächlich p-Azoxybenzoesäure (Syst. No. 2214) (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 337). 4-Nitro-benzoesäure liefert bei der Reduktion mit alkal. Natriumarsenitlösung in der Wärme p-Azoxybenzoesäure (LOESNER, *J. pr.* [2] **50**, 565). Wird von Zinn und Salzsäure zu 4-Amino-benzoesäure reduziert (WIL., BEIL., *A.* **128**, 264). Bei der Reduktion des Natriumsalzes mit alkal. Zinnoxydullösung wurden p-Azobenzoesäure (Syst. No. 2139) und p-Azoxybenzoesäure erhalten (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 404, 408). Geschwindigkeit der

Reduktion durch alkal. Zinnoxydullösung: GOLD., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 433. Zink und Salzsäure ist ohne Wirkung auf 4-Nitro-benzoesäure (WIL., BEIL., *A.* **128**, 267). Mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung erhält man p-Azobenzoesäure (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 290; *Bl.* [3] **31**, 454). Beim Kochen mit Natronlauge und Chloroform wurde p-Azoxybenzoesäure erhalten (ELLIOTT, *Soc.* **73**, 147). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure, gelöst in überschüssiger Natronlauge, an einer Platinkathode entsteht fast quantitativ p-Azobenzoesäure (LÖB, *Z. El. Ch.* **2**, 533; *C.* **1896** I, 902). Bei der Elektrolyse einer warmen Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 1-Oxy-4-amino-benzol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1926) (NOYES, CLEMENT, *Am.* **16**, 512). 4-Nitro-benzoesäure liefert beim Erhitzen mit Brom auf 270—290° 4-Brom-benzoesäure, 1.2.4.5-Tetrabrom-benzol (?) (vgl. R. MEYER, *B.* **15**, 48) und daneben wenig 3.4-Dibrom-benzoesäure und p-Dibrom-benzol (HALBERSTADT, *B.* **14**, 907). Beim Nitrieren von 4-Nitro-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure erhält man 2.4-Dinitro-benzoesäure (HÜBNER, STROMEYER, *B.* **13**, 461; *A.* **222**, 79), neben 3.4-Dinitrobenzoesäure (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* **13**, 815). Geschwindigkeit der Nitrierung in 95 $^0/_0$iger Schwefelsäure: MARTINSEN, *Ph. Ch.* **50**, 416. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 318; mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 8; mit Äthylalkohol in Gegenwart von HCl: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 226; KAILAN, *A.* **351**, 203; GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 3224; *Z. El. Ch.* **15**, 9. — 4-Nitro-benzoesäure schmeckt bitter (WIDN.). — Bestimmung von 4-Nitro-benzoesäure neben den beiden Isomeren: HOLLEMAN, *R.* **17**, 335; **18**, 267; vgl. *R.* **17**, 329.

$NH_4C_7H_4O_4N + C_7H_5O_4N$. Blaßgelbe Nadeln (FARMER, *Soc.* **83**, 1444). — $NH_4C_7H_4O_4N + 2H_2O$ (G. FISCHER, *A.* **127**, 140; WIL., BEIL., *A.* **128**, 261). Blätter. Monoklin prismatisch (v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **61** II, 199; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 479). — $NaC_7H_4O_4N + 3H_2O$. Gelbliche Prismen (WIL., BEIL., *A.* **128**, 261; BILFINGER, *A.* **135**, 152). Triklin pinakoidal (BIL.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 478). — $KC_7H_4O_4N + C_7H_5O_4N$. Blaßgelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol (FARMER). — $KC_7H_4O_4N + 2H_2O$. Monoklin prismatisch (*Groth, Ch. Kr.* **4**, 479). Löslich in 3 Tln. kaltem Wasser und in 0,5 Tln. Wasser bei 100° (SSOKOLOW, *J. pr.* [1] **93**, 426). — Silbersalz. Nadeln (G. FI., *A.* **127**, 142; WIL., BEIL., *A.* **128**, 262). Ziemlich löslich in Wasser (SSOK.). Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Kochen (G. FI.). — $Mg(C_7H_4O_4N)_2 + 7H_2O$ (WIL., BEIL., *A.* **128**, 261; GRÜNLING, zit. bei MÜGGE, *Z. Kr.* **4**, 332 Anm.). Blaß grünlichgelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (M., *Z. Kr.* **4**, 332; *J.* **1879**, 678; **1880**, 375; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 479). — $Ca(C_7H_4O_4N)_2$. Blättchen. Löslich in 32 Tln. kaltem Wasser und in 12 Tln. Wasser bei 100° (SSOK.). — $Ca(C_7H_4O_4N)_2 + 9H_2O$. Nadeln oder Tafeln, die leicht verwittern (G. FI.; WIL., BEIL., *A.* **128**, 261; BIL.; BEIL., KUHL., *A.* **163**, 128). — Calcium-benzoat-[4-nitro-benzoat] $Ca(C_7H_5O_2)(C_7H_4O_4N) + 3H_2O$ (SALKOWSKI, *B.* **10**, 1258). — Strontium-benzoat-[4-nitro-benzoat] $Sr(C_7H_5O_2)(C_7H_4O_4N) + H_2O$. Drusen (SAL., *B.* **10**, 1257). — $Ba(C_7H_4O_4N)_2 + 5H_2O$ (WIL., BEIL., *A.* **128**, 262; GRIESS, *B.* **8**, 529). Gelbliche Säulen. Monoklin prismatisch (v. LANG; BÜCKING, *Z. Kr.* **1**, 390; HAUSHOFER, *Z. Kr.* **1**, 506; *A.* **193**, 212; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 480; vgl. auch BALBIANO, ZEPPA, *G.* **33** II, 49). Löslich in 250 Tln. kaltem Wasser und in 8 Tln. Wasser von 100° (SSOK.). — Barium-benzoat-[4-nitro-benzoat] $Ba(C_7H_5O_2)(C_7H_4O_4N)$. Drusen (SAL., *B.* **9**, 24). — $Zn(C_7H_4O_4N)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Löslich in 135 Tln. kaltem Wasser und in 80 Tln. Wasser bei 100° (SSOK.). — $Pb(C_7H_4O_4N)_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (GLÉNARD, BOUDAULT, *Gm.* **3**, 396; G. FI.; WIL., BEIL., *A.* **128**, 262).

Methylester $C_8H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von 4-Nitro-benzoesäure in Methylalkohol (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 263). — Blättchen. Monoklin prismatisch (DUSE bei BRUNI, PADOA, *G.* **34** I, 140; *Z. Kr.* **42**, 76; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 481). F: 96° (W., BEIL.). Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure: BR., BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 397; in 4-Brom-benzoesäure-methylester: BR., P., *R. A. L.* [5] **12** I, 353. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam ein Gemisch von viel p-Azoxybenzoesäure-dimethylester und wenig p-Azobenzoesäure-dimethylester (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 340). Verseifungsgeschwindigkeit: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245.

Äthylester $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 4-Nitro-benzoesäure in Alkohol und leitet HCl ein (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 262). Beim Kochen von 4-nitrobenzoesaurem Natrium mit Chlorameisensäureäthylester, neben [4-Nitro-benzoesäure]-anhydrid (EINHORN, *B.* **42**, 2773). — Blätter (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 443; *J.* **1877**, 736; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 481). F: 57° (W., B.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung vorwiegend p-Azoxybenzoesäurediäthylester, neben etwas p-Azobenzoesäure-diäthylester (MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 335).

β-Chlor-äthylester $C_9H_8O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Äthylenchlorhydrin auf 4-Nitro-benzoylchlorid bei 120—125° (Höchster Farbw., D. R. P. 179627, 194748; *C.* **1907** I, 1364; **1908** I, 1004; *Frdl.* **8**, 993, 1000). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56°.

β-Azido-äthylester $C_9H_8O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus β-Azido-äthylalkohol (Bd. I, S. 340) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Chloroform bei schwachem Erwärmen (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1868). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Ligroin. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 4-Amino-benzoesäure-[β-amino-äthyl]-ester.

Propylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 4-Nitro-benzoesäure mit Propylalkohol und Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Mitteln (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 213459; *C.* **1909** II, 1025; *Frdl.* **9**, 971). — Schwachgelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 35°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Isopropylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von 4-Nitro-benzoesäure in Isopropylalkohol in der Siedehitze mit HCl (BAYER & Co., D. R. P. 211801; *C.* **1909** II, 321; *Frdl.* **9**, 972). Aus Isopropylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid auf dem Wasserbade (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **38**, 627). Aus Kaliumisopropylat und 4-Nitro-benzoylchlorid (TAYLOR, *Soc.* **89**, 1266). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (T.), 110—111° (BAY. & Co.), 111° (BU., M.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Äther und CS_2 (BU., M.).

β-**Chlor-isopropylester** $C_{10}H_{10}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzoylchlorid mit α-Chlor-β-oxy-propan (Bd. I, S. 363) auf dem Wasserbade (Höchster Farbw., D. R. P. 194748; *C.* **1908** I, 1004; *Frdl.* **8**, 1000). — Gelbbraunes Öl. Kp_{17}: 195—196°.

β.β'-**Dichlor-isopropylester** $C_{10}H_9O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Dichlorhydrin (Bd. I, S. 364) mit 4-Nitro-benzoylchlorid im Ölbade auf 150° bis 160° (Höchster Farbw., D. R. P. 194748; *C.* **1908** I, 1004; *Frdl.* **8**, 1001). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 62°.

ε-**Brom-n-amylester** $C_{12}H_{14}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus α.ε-Dibrom-pentan und 4-nitro-benzoesaurem Natrium bei 150° (MERCK, D. R. P. 192035; *C.* **1908** I, 780). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 45—46°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther.

[**d-Amyl**]-**ester** (vgl. Bd. I, S. 386) $C_{12}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g 4-Nitro-benzoesäure mit 15 g linksdrehendem Amylalkohol und 3—4 Tropfen konz. Schwefelsäure 40 Stdn. auf dem Wasserbade (GUYE, BABEL, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] 7, 26; *C.* **1899** I, 467). — Kp_{80}: 250—252°; D^{17}: 1,140; n_D: 1,5203 (G., B.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{17}$: +9,04°; $[\alpha]_D^{85}$: +6,29° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

γ-**Brom-allylester** $C_{10}H_8O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CHBr$. *B.* Durch Einw. von 4-nitro-benzoesaurem Kalium auf „β-Epidibromhydrin" $CH_2Br\cdot CH{:}CHBr$ (Bd. I, S. 201) (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 243, 246). — F: 64—65°.

[**l-Menthyl**]-**ester** $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ARMES, *Soc.* **87**, 1191). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (GRAHAM, *Soc.* **87**, 1196; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 481). F: 61—63°; D^{65}: 1,077; $[\alpha]_D^{65}$: —76,94° (C., A.); $[\alpha]_D^{20}$: —88,37° (in Benzol; c = 15,617) (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238).

2-Nitro-phenylester $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der folgenden Verbindung. — Blättchen (aus Aceton). F: 139—140° (KYM, *B.* **33**, 2847).

2.4-Dinitro-phenylester $C_{13}H_7O_8N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzoylchlorid mit 2.4-Dinitro-phenol im Ölbad auf 180—200° (KYM, *B.* **32**, 1431). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol durch Alkohol). F: 139—140°.

2-Azido-phenylester $C_{13}H_8O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot N_3$. *B.* Aus 2-Azido-phenol (Bd. VI, S. 293) und 4-Nitro-benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1354). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 101°. Löslich in Aceton, Essigester, sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther.

3-Azido-phenylester $C_{13}H_8O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot N_3$. *B.* Aus 3-Azido-phenol (Bd. VI, S. 293) mit 4-Nitro-benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (FO., FI., *Soc.* **91**, 1358). — Gelbe Würfel (aus Benzol). F: 136°. Schwer löslich in Aceton, Benzol, sehr wenig in siedendem Alkohol. — Konz. Schwefelsäure zersetzt lebhaft.

4-Azido-phenylester $C_{13}H_8O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot N_3$. *B.* Aus 4-Azido-phenol (Bd. VI, S. 294) mit 4-Nitro-benzoylchlorid in alkal. Lösung (FO., FI., *Soc.* **91**, 1358). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 169—170° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, Benzol. — Konz. Schwefelsäure zersetzt lebhaft.

2-Nitro-4-methyl-phenylester $C_{14}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und 2-Nitro-p-kresol (Bd. VI, S. 412) beim Erhitzen auf 100° bis 160° (LELLMANN, EBEL, *B.* **28**, 1128). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133°. Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol.

Benzylester $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid im Wasserbade (KOTHE, *A.* **266**, 313). — Hellgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 83,5—84,5°.

4-Nitro-benzylester $C_{14}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd durch Einw. von Aluminiumäthylat in Benzol (TISCHTSCHENKO, GUSHOW, Ж. **38**, 516; *C.* **1906 II**, 1554). — Gelbliche Krystalle. F: 171—172°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther. — Liefert mit HBr 4-Nitro-benzoesäure und 4-Nitro-benzylbromid.

β-Naphthylester $C_{17}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt 15 g β-Naphthol und 25 g 4-Nitro-benzoylchlorid mit 115 ccm 4%iger Natronlauge und 200 ccm Wasser 1/4 Stde. lang (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 3418). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 166°. Ziemlich löslich in Aceton, Benzol, schwer in Alkohol.

Bis-[4-nitro-benzoat] des bei 76—77° schmelzenden 3.5-Dibrom-cyclopentan-diols-(1.2) $C_{19}H_{14}O_8N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-cyclopentandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 76—77° (Bd. VI, S. 739) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (THIELE, *A.* **314**, 309). — Gelbliche Warzen oder Pulver (aus heißem Essigester durch Ligroin). F: 147—148°.

Bis-[4-nitro-benzoat] des bei 75,5° schmelzenden 3.5-Dibrom-cyclopentan-diols-(1.2) $C_{19}H_{14}O_8N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_6Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-cyclopentandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 75,5° (Bd. VI, S. 739) mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (TH., *A.* **314**, 305). — Gelbliche Nadeln (aus Toluol). F: 158—159°.

4-Nitro-benzoat des Guajacols $C_{14}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Guajacol in alkalischer Lösung (RIEDEL, D. R. P. 67923; *Frdl.* **3**, 868; THOMS, *P. C. H.* **32**, 607). — Gelbliche Spieße (aus Alkohol). F: 101—102° (R.; TH.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Äther, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol (R.).

4-Nitro-benzoat des Eugenols $C_{17}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH{:}CH_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Eugenol in alkal. Lösung (RIEDEL, D. R. P. 67923; *Frdl.* **3**, 868; THOMS, *P. C. H.* **32**, 607). — Gelbliche prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 80,5° (R.; TH.). Löslichkeit wie bei der vorhergehenden Verbindung (R.).

Bis-[4-nitro-benzoat] des Glycerins $C_{17}H_{14}O_9N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_3H_5 \cdot OH$. *B.* Aus Mononatriumglycerat und 4-Nitro-benzoylchlorid in ätherischer Suspension, neben dem Tris-[4-nitro-benzoat] des Glycerins (s. u.) (NEF, *A.* **335**, 285). — Tafeln (aus Alkohol). F: 137°.

Tris-[4-nitro-benzoat] des Glycerins $C_{24}H_{17}O_{12}N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Siehe im vorangehenden Artikel. — Farblose Nadeln (aus Aceton). F: 192°; unlöslich in Wasser (N., *A.* **335**, 284).

α.α'-Bis-[4-nitro-benzoat]-β-nitrat des Glycerins $C_{17}H_{13}O_{11}N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Aus Glycerin-β-mononitrat (Bd. I, S. 515) analog der vorhergehenden Verbindung (WILL, *B.* **41**, 1121). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 152°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, leicht in Aceton.

β.α'-Bis-[4-nitro-benzoat]-α-nitrat des Glycerins $C_{17}H_{13}O_{11}N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Aus Glycerin-α-mononitrat (Bd. I, S. 514) in Äther und 4-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (WILL, *B.* **41**, 1120). — Gelbliche Krystalle. F: 139°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Aceton und Chloroform.

α'-[4-Nitro-benzoat]-α.β-dinitrat des Glycerins $C_{10}H_9O_{10}N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Aus Glycerin-α.β-dinitrat (Bd. I, S. 515) in Äther und 4-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (WILL, *B.* **41**, 1116). — Gelbliche Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

β-[4-Nitro-benzoat]-α.α'-dinitrat des Glycerins $C_{10}H_9O_{10}N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-dinitrat (Bd. VI, S. 515) analog der vorhergehenden Verbindung (WILL, *B.* **41**, 1114). — Doppelseitige Pyramiden (aus heißem Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in heißem Alkohol.

4-Nitro-benzoesäure-desylester, 4-Nitro-benzoat des Benzoins $C_{21}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Benzoin mit 4-Nitro-

benzoylchlorid in Xylol (MEISENHEIMER, *B.* **38**, 877). — Gelbliche Prismen (aus Benzol oder Alkohol). F: 123°. — Bei kurzem Kochen mit Natriummethylatlösung entsteht Benzil, neben hochschmelzenden Zersetzungsprodukten der 4-Nitro-benzoesäure.

Benzoesäure-[4-nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-nitro-benzoesaurem Kalium und Benzoylchlorid in Äther (KAHN, *B.* **36**, 2536). — Weiße Krystalle (aus CS_2). F: 130°. — Wird durch Alkohol in 4-Nitro-benzoesäure-äthylester und Benzoesäure zerlegt.

[4-Nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Aus Natrium-4-nitro-benzoat und 4-Nitro-benzoylchlorid (HOLLEMAN, *R.* **15**, 362 Anm.). Man löst 2 g 4-Nitro-benzoylchlorid in 40 ccm Aceton und verrührt während 1/4 Stde. mit 2 g Kaliumcarbonat in 5 ccm Wasser (THIELE, *A.* **314**, 305 Anm.). — Gelbliche Blättchen (aus Essigester). F: 189—190° (TH.), 186° (H.). — Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht zersetzt (H.).

β-[4-Nitro-benzoyloxy]-acrylsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_6N = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot H \\ \Vert \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C \cdot H \end{matrix}$ und $\begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot H \\ \Vert \\ H \cdot C \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

a) Niedrigschmelzende Form, α-Form. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf die in Äther suspendierte Natriumverbindung des Formylessigesters (Bd. III, S. 627) (WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 37). — Nädelchen (aus Äther). F: 87—88°. — Destilliert bei raschem Erhitzen im Vakuum ohne Veränderung.

b) Hochschmelzende Form, β-Form. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf die mit Äther vermischte wäßr. Lösung der Natriumverbindung des Formylessigesters (W., B., *A.* **316**, 38). — Farblose Tafeln (aus Petroläther). F: 92—93°. — Verändert sich bei rascher Destillation im Vakuum nicht, zersetzt sich aber bei längerem Erhitzen auf 280°.

β-[4-Nitro-benzoyloxy]-α-methyl-acrylsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_6N = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot H \\ \Vert \\ C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot H \\ \Vert \\ CH_3 \cdot C \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

a) Niedrigschmelzende Form, α-Form. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des α-Formyl-propionsäure-äthylesters (Bd. III, S. 669) in trocknem alkoholfreiem Äther (WISLICENUS, WOLFF, *A.* **316**, 335). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121°. In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar, zersetzt sich vollständig bei 300°. — Lagert sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 240—250° in das höher schmelzende Isomere (s. u.) um.

b) Hochschmelzende Form, β-Form. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf die kalte wäßrige, mit wenig Alkali versetzte Lösung des Natrium-α-formyl-propionsäureesters (WI., WO., *A.* **316**, 336). Durch Erhitzen des niedriger schmelzenden Isomeren im geschlossenen Rohre auf 240—250° (WI., WO.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140—142°. — Verändert sich nicht wesentlich beim Erhitzen auf 240—250°.

[4-Nitro-benzoyloxymethylen]-bernsteinsäure-diäthylester $C_{16}H_{17}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst Formylbernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 795) in Natronlauge und schüttelt mit einer äther. Lösung von 4-Nitro-benzoylchlorid (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 352). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104°.

Bis-[4-nitro-benzoyl]-[d-weinsäure]-dimethylester $C_{20}H_{16}O_{12}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Dimethyl-d-tartrat (Bd. III, S. 510) bei 140—220° (FRANKLAND, HARGER, *Soc.* **85**, 1577). — Nadeln (aus Chloroform durch Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, schwer in kaltem Alkohol. D_4^{113}: 1,3142. $[\alpha]_D^{100}$: —107,56°.

Bis-[4-nitro-benzoyl]-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{22}H_{20}O_{12}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)-]_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Diäthyl-d-tartrat bei 140—220° (FR., H., *Soc.* **85**, 1576). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—124,5°. D_4^{95}: 1,2682. $[\alpha]_D^{99}$: —97,57°.

4-Nitro-benzoesäure-[β-dimethylamino-äthyl]-ester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. F: 50—51° (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1364).

4-Nitro-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester $C_{13}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf 4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester bei 100—120° unter Druck (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1364). — Öl. Erstarrt bei starker Abkühlung. Leicht löslich in Äther.

4-Nitro-benzoesäure-[β-diisopropylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{22}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CH(CH_3)_2]_2$. Öl (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1364).

4-Nitro-benzoesäure-[β-diisobutylamino-äthyl]-ester $C_{17}H_{26}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Öl (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1364).

4-Nitro-benzoesäure-[β-diisoamylamino-äthyl]-ester $C_{19}H_{30}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. Öl (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1364).

4-Nitro-benzoesäure-[β-amino-isopropyl]-ester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Eindampfen der wäßr. Lösung von salzsaurem 5-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]-oxazolin (Syst. No. 4195); es wird mit NH_3 zerlegt (UEDINCK, *B.* **32**, 979). — Schuppen (aus Wasser). F: 167—168°. — $C_{10}H_{12}O_4N_2 + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 191—192° (unter Sinterung und Bräunung). — Pikrat $C_{10}H_{12}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. F: 168—169°. — $2C_{10}H_{12}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nädelchen. F: 191—193° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

4-Nitro-benzoesäure-[β-diäthylamino-isopropyl]-ester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Öl (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1364). — Salzsaures Salz. Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-bis-dimethylamino-isopropyl]-ester $C_{14}H_{21}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2$. Gelbes Öl. Erstarrt in der Kälte (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1365). — Salzsaures Salz. Schwer löslich in Wasser.

4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-bis-diäthylamino-isopropyl]-ester $C_{18}H_{29}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH[CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. Gelbe Krystallmasse. F: 41° (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1365).

4-Nitro-benzoesäure-[diäthylamino-tert.-butyl]-ester $C_{15}H_{22}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Diäthylamino-trimethylcarbinol (Bd. IV, S. 293) in der Wärme (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1364). — Krystalle (aus Ligroin). F: 47—48°.

4-Nitro-benzoesäure-[methyl-(diäthylaminomethyl)-äthyl-carbin]-ester $C_{16}H_{24}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Öl (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Jodwasserstoffsaures Salz. Gelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 174°.

4-Nitro-benzoesäure-[(diäthylaminomethyl)-diäthyl-carbin]-ester $C_{17}H_{26}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Öl (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1364). — Jodwasserstoffsaures Salz. Gelbe Nädelchen (aus Essigester und Alkohol). F: 153°.

Mono-[4-nitro-benzoat] des γ-Diäthylamino-propylenglykols $C_{14}H_{20}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO.O\cdot C_3H_5(OH)\cdot N(C_2H_5)_2$. Öl (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1365).

Bis-[4-nitro-benzoat] des γ-Diäthylamino-propylenglykols $C_{21}H_{23}O_8N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 90—92° (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1365).

α-[4-Nitro-benzoyloxy]-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester $C_{15}H_{20}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot N(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester (Bd. IV, S. 516) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzollösung (POULENC frères, FOURNEAU, D. R. P. 202167; *C.* **1908** II, 1220; FOU., *Bl.* [4] **5**, 240). — Salzsaures Salz. Gelbliche Prismen (aus absol. Alkohol). F: 196°.

Bis-[4-nitro-benzoyl]-peroxyd $C_{14}H_8O_8N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O-]_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Pyridin (VANINO, UHLFELDER, *B.* **33**, 1046). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 151°.

4-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure und PCl_5 (GEVEKOHT, *A.* **221**, 335; FRANKLAND, HARGER, *Soc.* **85**, 1576). Durch mehrstündige Einw. von $SOCl_2$ auf 4-Nitro-benzoesäure (H. MEYER, *M.* **22**, 426). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75° (G.). Kp_{105}: 202—205° (G.); Kp_{15}: 150—152° (F., H.). Kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure: BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 275. — Gibt bei der Kondensation mit Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ 4'-Nitro-4-methoxy-benzophenon und 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon (AUWERS, *B.* **36**, 3898). Bei der Kondensation mit Phenetol und $AlCl_3$ können entstehen: 4'-Nitro-4-äthoxy-benzophenon, 4'-Nitro-2-oxy-benzophenon und 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon (AU.). — $C_7H_4O_3NCl + AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 24).

4-Nitro-benzamid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt 4-Nitro-benzoesäure durch PCl_5 in das Chlorid über und behandelt dieses mit konz. Ammoniaklösung (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* **132**, 143). — Nadeln (aus Wasser). F: 197—198° (REICH., B.), 200° (H. MEYER, *M.* **22**, 426), 201,4° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290). In Wasser weniger

löslich als 3-Nitro-benzamid (REICH., B.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Salzsäure oder Schwefelsäure: REMS., REID, *Am.* **21**, 296. Geschwindigkeit der Überführung in 4-Nitro-benzoesäure-äthylester durch Alkohol + HCl: REID, *Am.* **41**, 488.

4-Nitro-benzoesäure-methylamid, N-Methyl-4-nitro-benzamid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Methylamin (BLANKSMA, *R.* **21**, 417). — Krystalle (aus Wasser). F: 218°.

4-Nitro-benzoesäure-[β-brom-propylamid], N-[β-Brom-propyl]-4-nitro-benzamid $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrobromid des β-Brom-propylamins und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol mit der berechneten Menge verd. Kalilauge (UEDINCK, *B.* **32**, 978). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 135°. — Wird von alkoh. Kalilauge in 5-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]-oxazolin (Syst. No. 4195) übergeführt.

4-Nitro-benzaminoacetaldehyd, 4-Nitro-hippuraldehyd $C_9H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Man trägt 1 Tl. 4-Nitro-benzaminoacetaldehyd-diäthylacetal (s. u.) in 6 Tle. stark gekühlte konz. Salzsäure ein und läßt 6 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen (LÖB, *B.* **27**, 3096). — Amorph. Wird schon unter 100° weich, ohne bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

4-Nitro-benzoesäure-acetalylamid, N-Acetalyl-4-nitro-benzamid, [4-Nitro-benzamino]-acetal $C_{13}H_{18}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Aminoacetal in verd. Natronlauge (LÖB, *B.* **27**, 3095). — F: 82°. — Bei der Reduktion in alkoh. Lösung (mit Zinkstaub und Eisessig) entstehen p-Azoxybenz-aminoacetal $ON_2[C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$ (Syst. No. 2214) und p-Azobenzamino-acetal $N_2[C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$ (Syst. No. 2139).

N-Acetyl-4-nitro-benzamid $C_9H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Methyl-4.6-bis-[4-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3814) durch Kochen von 4-Nitro-benzamidin (S. 397) mit Essigsäureanhydrid (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1990). Beim Kochen von salzsaurem 4-Nitro-benziminoäthyläther (S. 396) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, GRADENWITZ, *A.* **298**, 49). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (P., G.), 221° (R.); löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Benzol, Chloroform (R.). Leicht löslich in Natronlauge, schwer in Säuren (R.).

4-Nitro-benzaminoessigsäure, [4-Nitro-benzoyl]-glycin, 4-Nitro-hippursäure $C_9H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 4-Nitro-benzoesäure beim Verfüttern von 4-Nitro-toluol an Hunde und findet sich im Harn als 4-nitro-hippursaurer Harnstoff (s. u.). Man zerlegt die Verbindung durch Schwefelsäure (JAFFÉ, *B.* **7**, 1673). Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Verfüttern von 4-Nitro-benzaldehyd an Hunde (SIEBER, SMIRNOW, *M.* **8**, 90). — Orangerote Prismen (aus heißem Wasser). F: 129°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser (J.). — $AgC_9H_7O_5N_2$. Nadeln. In heißem Wasser leicht löslich (J.). — $Ba(C_9H_7O_5N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbliche Nadeln. In Wasser, namentlich in der Hitze, ziemlich leicht löslich (J.). — Verbindung mit Harnstoff $CH_4ON_2 + C_9H_8O_5N_2$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Harnstoff und 4-Nitro-hippursäure (J., *B.* **7**, 1678). Blättchen. Schmilzt bei 179—180° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in trocknem Äther.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-hippursäure-nitril (s. u.) und alkoh. Salzsäure (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1648). — F: 144°. Löslich in Äther, Ligroin.

Nitril $C_9H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man bringt zu 10 g saurem schwefelsaurem Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344), gelöst in 20 ccm Wasser, 5 g 4-Nitro-benzoylchlorid, gelöst in 30 ccm Benzol, und schüttelt mit verd. Natronlauge (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1647). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Äther, Ligroin.

In alkalischer Lösung linksdrehende β-Oxy-α-[4-nitro-benzamino]-propionsäure, N-[4-Nitro-benzoyl]-d-serin $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung der racemischen Verbindung (S. 396) mit Chinin in verd. Alkohol erhält man das Chininsalz des N-[4-Nitro-benzoyl]-d-serins; man zerlegt es mit Natronlauge und fällt aus der vom Chinin befreiten Lösung das N-[4-Nitro-benzoyl]-d-serin mit Salzsäure aus (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **39**, 2944). — Schwachgelbe, rechtwinklige Plättchen (aus 10 Tln. heißem Wasser). Sintert bei 171° (korr.) und schmilzt bei 189,5° (korr.) (Zers.). In den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als die inaktive Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$ in wäßr.-alkal. Lösung: —43,74° (0,9885 g in 9,8940 g Lösung). — Wird durch Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in 4-Nitro-benzoesäure und d-Serin gespalten.

In alkalischer Lösung rechtsdrehende β-Oxy-α-[4-nitro-benzamino]-propionsäure, N-[4-Nitro-benzoyl]-l-serin $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man macht aus der Mutterlauge des Chininsalzes vom N-[4-Nitro-benzoyl]-d-serin rohes

N-[4-Nitro-benzoyl]-l-serin frei und reinigt es durch Überführung in das Brucinsalz (E. Fi., J., *B.* **39**, 2947). — Gleicht in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit dem N-[4-Nitro-benzoyl]-d-serin. $[\alpha]_D^{20}$ in wäßr.-alkal. Lösung: $+43,56^0$ (1,5011 g in 15,0116 g Lösung). — Wird durch Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in 4-Nitro-benzoesäure und l-Serin gespalten.

Inaktive β-Oxy-α-[4-nitro-benzamino]-propionsäure, N-[4-Nitro-benzoyl]-dl-serin $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Serin mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Kalilauge unter guter Kühlung (E. F., J., *B.* **39**, 2943). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Meist sechsseitige Platten (aus heißem Essigester); sintert bei 184° (korr.), schmilzt bei 206—207° (korr.) unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit. Leicht löslich in heißem Eisessig und Methylalkohol, löslich in Äther bei Gegenwart von viel 4-Nitro-benzoesäure, dagegen in reinem Zustande kaum löslich in Äther, löslich in weniger als 20 Tln. kochendem Wasser, recht schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Kupfersalz. Hellblaue Plättchen.

N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{14}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Äthylendiamin und 4-Nitro-benzoylchlorid oder [4-Nitro-benzoesäure]-anhydrid in Äther (Chattaway, *Soc.* **87**, 383, 386). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 254°.

N.N'-Dichlor-N.N'-bis-[4-nitro-benzoyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{12}O_6N_4Cl_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NCl \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus einer warmen Lösung von N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-äthylendiamin (s. o.) in Eisessig bei Zusatz von Chlorkalklösung (Ch., *Soc.* **87**, 386). — Farblose Platten (aus Chloroform). F: 207°. Schwer löslich in Chloroform. Explodiert beim schnellen Erhitzen in der Flamme.

4-Nitro-benzoesäure-bromamid $C_7H_5O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHBr$. *B.* Aus 4-Nitro-benzamid und Kaliumhypobromit (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **8**, 197). — Prismen (aus Eisessig). F: 194—195° (Zers.); unlöslich in Wasser und CS_2, wenig löslich in Benzol, etwas leichter in Äther und $CHCl_3$ (H., v. D.). — Zerfällt beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung in NaBr und N-[4-Nitro-phenyl]-carbamidsäure-methylester (Syst. No. 1671) (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **16**, 370). Mit Natriumäthylat in absol. Alkohol entstehen N-[4-Nitro-phenyl]-urethan (Syst. No. 1671), N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[4-nitro-benzoyl]-harnstoff (Syst. No. 1671) und 4-Nitro-benzamid (Swartz, *Am.* **19**, 300). — $KC_7H_4O_3N_2Br$. Gelbe krystallinische Masse. Explodiert bei 130° (H., v. D.).

4-Nitro-benzamidjodid $C_7H_6O_2N_2I_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CI_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzonitril und konz. Jodwasserstoffsäure (Biltz, *B.* **25**, 2540). — Rotbraunes amorphes Pulver.

4-Nitro-benziminomethyläther $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Nitro-benzonitril (s. u.) in Benzol und Methylalkohol mittels HCl; durch Behandeln mit Kaliumdicarbonatlösung erhält man die freie Base (Hilpert, *Am.* **40**, 163). — Krystalle. F: 93—94°. Leicht löslich in Salzsäure.

4-Nitro-benzchloriminomethyläther $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NCl) \cdot O \cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Hochschmelzende Form, α-Form. Zur Konfiguration vgl. Hilpert, *Am.* **40**, 155, 163. — *B.* Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Nitro-benziminomethyläther (s. o.) neben der β-Form; man trennt durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin, wobei die α-Form schließlich in reiner Form auskrystallisiert (H., *Am.* **40**, 163; vgl. Stieglitz, *Am.* **40**, 38). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 99—100° (St.; H.). Läßt sich bei 130° unter 1 mm Druck unverändert sublimieren (H.). — Gibt in Ligroin mit HCl den salzsauren 4-Nitro-benziminomethyläther (St.; H.). Geht bei der Einw. von trocknem Chlor bei 94° in die β-Form über (St.; H.).

b) Niedrigschmelzende Form, β-Form. Zur Konfiguration vgl. Hilpert, *Am.* **40**, 155, 163. — *B.* Siehe bei der α-Form (H., *Am.* **40**, 163, 164; vgl. Stieglitz, *Am.* **40**, 38). — Tafeln. F: 76° (St.; H.). Leichter löslich als die α-Form (St.; H.). Läßt sich bei 135° bis 140° unter 1 mm Druck unverändert sublimieren (H.). — Gibt in Ligroin mit HCl den salzsauren 4-Nitro-benziminomethyläther (H.). Geht bei der Einw. von trocknem Chlor teilweise in die α-Form über (St.; H.).

4-Nitro-benziminoäthyläther $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 4-Nitro-benzonitril (S. 397) (Pinner, Gradenwitz, *A.* **298**, 47). — Nadeln. F: 78°. — $C_9H_{10}O_3N_2 + HCl$. Prismen. Schmilzt unter vorhergehender Zersetzung in Äthylchlorid und 4-Nitro-benzamid bei 197°. Wird von Wasser in 4-Nitro-benzoesäure-äthylester und Salmiak zerlegt. — $C_9H_{10}O_3N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich. Sehr zersetzlich. — Platinchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 141°.

4-Nitro-benzchloriminoäthyläther $C_9H_9O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NCl)\cdot O\cdot C_2H_5$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Höher schmelzende Form, α-Form. Zur Konfiguration vgl. HILPERT, *Am.* **40**, 168. — *B.* Durch Einw. von HClO auf 4-Nitro-benziminoäthyläther (S. 396) neben der β-Form. Aus der Lösung in Chloroform scheidet sich die α-Form auf Zusatz von Ligroin aus (H., *Am.* **40**, 168; vgl. STIEGLITZ, *Am.* **40**, 38). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 98° bis 99° (H.).

b) Niedriger schmelzende Form, β-Form. Zur Konfiguration vgl. HILPERT, *Am.* **40**, 168. — *B.* Siehe bei der α-Form. — Tafeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 90° (H., *A.* **40**, 169; vgl. ST., *Am.* **40**, 38). — Geht bei der Einw. von trocknem Chlor bei 90—100° teilweise in die α-Form über (H.).

4-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-benzamid (S. 394) und P_2O_5 (ENGLER, *A.* **149**, 298; FRICKE, *B.* **7**, 1321). Aus 4-Nitro-anilin durch Diazotieren in Salzsäure und Behandeln der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* **18**, 1492; BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* **25**, 479). Aus 4-Nitro-phenylglyoxylsäure-oxim beim Schmelzen oder beim Sieden der wäßr. Lösung (BORSCHE, *B.* **42**, 3597). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 146° (S.), 147° (F.), 149° (BOR.). Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig (E.). — Gibt bei Behandlung mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (E.) oder mit Zinn und Essigsäure (F.) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOG., K.) 4-Amino-benzonitril (Syst. No. 1905). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Hydroxylaminlösung auf 90° unter Druck 4-Nitro-benzamidoxim (WEISE, *B.* **22**, 2418). Liefert mit konz. Schwefelsäure 4-Nitro-benzamid (s. o.) (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 404). Wird durch rauchende Schwefelsäure zersetzt (C.). Wird von Natronlauge zu 4-Nitro-benzoesäure verseift (S.). — Gibt mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff salzsauren 4-Nitro-benziminomethyläther (HILPERT, *Am.* **40**, 163). Bei der Einw. von Natriummethylat bezw. Natriumäthylat entsteht 4-Methoxy- bezw. 4-Äthoxy-benzonitril (REINDERS, RINGER, *R.* **18**, 327; LULOFS, *R.* **20**, 321). Bei der Einw. von Natriumäthylat wird außerdem 4-Nitro-benzoesäure-äthylester gebildet (L.).

4-Nitro-benzamidin $C_7H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem 4-Nitro-benziminoäthyläther (S. 396) und Ammoniak; durch Natronlauge erhält man die freie Base (PINNER, GRADENWITZ, *A.* **298**, 49). — Nadeln. F: 215°; löslich in Alkohol und Äther (P., G.). — Durch Kochen der freien Base mit Essigsäureanhydrid entstehen N-Acetyl-4-nitro-benzamid (F: 221°) (S. 395) und 2-Methyl-4.6-bis-[4-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3814) (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1989). — $C_7H_7O_2N_3 + HCl$ (P., G.). Prismen. Rhombisch (WÜLFING, *B.* **34**, 1984). — Verbindung mit Oxalessigester $C_{23}H_{31}O_{12}N_3 = C_7H_7O_2N_3 + 2C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natronlauge auf äquimolekulare Mengen von salzsaurem Nitro-benzamidin (s. o.) und Oxalessigester, neben N-[Äthoxalylacetyl]-4-nitro-benzamidin (s. u.) und dem 4-Nitro-benzamidid der 6-Oxo-2-[4-nitro-phenyl]-pyrimidindihydrid-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3696) (RA., *B.* **34**, 1989). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 128° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird von Alkalien in die beiden Komponenten zerlegt.

Carbonyl-bis-[4-nitro-benzamidin] $C_{15}H_{12}O_5N_6 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH]_2CO$ bezw. $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N]_2CO$. *B.* Neben 2-Oxo-4.6-bis-[4-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin-dihydrid (Syst. No. 3881) durch Einw. von Phosgen auf 4-Nitro-benzamidin (s. o.) in alkal. Lösung (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1990). — Gelbe, viereckige Blättchen (aus Eisessig). Tetragonal (WÜLFING, *B.* **34**, 1991). Schmilzt bei 284° unter Entwicklung von NH_3 und Bildung von 2-Oxo-4.6-bis-[4-nitrophenyl]-1.3.5-triazin-dihydrid (R.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr wenig in Äther und Ligroin (R.).

N-[Äthoxalylacetyl]-4-nitro-benzamidin $C_{13}H_{13}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natronlauge auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen von salzsaurem 4-Nitro-benzamidin und Oxalessigester, neben dem 4-Nitro-benzamidid der 6-Oxo-2-[4-nitro-phenyl]-pyrimidindihydrid-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3696) und einem Additionsprodukt aus 2 Mol. Oxalessigester und 1 Mol. 4-Nitro-benzamidin (s. o.) (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1987). — Braune Prismen. F: 205° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Pyridin, schwer in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Alkalien.

4-Nitro-benzoat des Methyl-[α-brom-isopropyl]-ketoxims $C_{12}H_{13}O_4N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2Br$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Methyl-[α-brom-isopropyl]-ketoxim (Bd. I, S. 684) mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in äther. Lösung (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **37**, 540). — Nadeln. F: 105°.

4-Nitro-benzoat des d-Carvoxims $C_{17}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{14}$. *B.* Aus gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 406). — Blättchen (aus Alkohol). F: 102°. $[\alpha]_D^{22,5}$: + 17,33° (in Chloroform; p = 4,5648). — Wird beim Kochen mit Natronlauge in 4-Nitro-benzoesäure und d-Carvoxim gespalten.

Benzhydroxamsäure-[4-nitro-benzoat], O-[4-Nitro-benzoyl]-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem 4-Nitro-benzoat der [4-Nitro-benzoyl]-benzhydroximsäure (s. u.) beim Eintragen von 4-Nitro-benzoylchlorid in die Natriumverbindung des Phenylisonitromethans in Benzol (HOLLEMAN, *R.* **15**, 360). Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Benzhydroxamsäure (H., *R.* **16**, 184; WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1661). Durch Einw. von 4-nitro-benzoesaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid (S. 316), in Äther, neben Diphenylfuroxan und 4-Nitro-benzoesäure (W., SK.). — Nadeln (aus Eisessig) (H., *R.* **16**, 185). Krystalle (aus Methylalkohol) (W., SK.). F: 172° (Zers.) (W., SK.). Löst sich, frisch bereitet, leicht in verdünnten Alkalien (H., *R.* **15**, 361). Schwer löslich in Benzol, auch beim Kochen, und Äther (W., SK.). — Beim Kochen der alkal. Lösung scheidet sich N.N'-Diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1627) aus (H., *R.* **16**, 186).

[4-Nitro-benzoyl]-benzhydroximsäure-[4-nitro-benzoat] $C_{21}H_{13}O_8N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht hauptsächlich neben dem 4-Nitro-benzoat der Benzhydroxamsäure (s. o.) aus der Natriumverbindung des Phenylisonitromethans und 4-Nitro-benzoylchlorid (HOLLEMAN, *R.* **15**, 360). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 187°. Schwer löslich in verd. Alkalien.

4-Nitro-benzhydroxamsäure $C_7H_6O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Hydroxylamin in Gegenwart von Soda neben 4-Nitro-benzhydroxamsäure-4-nitro-benzoat (s. u.) (WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1665; vgl. HOLLEMAN, *R.* **16**, 186). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylnitromethan mit mäßig konz. Schwefelsäure (BAMBERGER, RÜST, *B.* **35**, 52). — Nadeln (aus Alkohol oder Xylol). F: 176—177° (B., R.), 177° (W., S.). Zersetzt sich bei 171° (H.). Löslich in heißem Wasser (B., R.). Sehr leicht löslich in Sodalösung (H.). — Färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an (W., *B.* **41**, 1069).

4-Nitro-benzhydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-[4-nitro-benzoyl]-hydroxylamin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht aus 1 Mol.-Gew. der wasserfreien Kaliumverbindung des 4-Nitro-phenylisonitromethans und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Benzol (HOLLEMAN, *R.* **15**, 363). Aus 4-Nitro-benzhydroxamsäure (s. o.) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Sodalösung oder Kalilauge (H., *R.* **16**, 187; WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1666). — Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 187° (Zers.) (H., *R.* **16**, 187), 178° (W., S.). Löst sich, frisch bereitet, in verdünnten Alkalien; die alkal. Lösung scheidet beim Kochen 4-Nitro-anilin ab (H.). Wird, mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° erhitzt, vollständig in Hydroxylamin, Benzoesäure und 4-Nitro-benzoesäure gespalten (H., *R.* **15**, 363).

4-Nitro-benzhydroxamsäure-[4-nitro-benzoat], O.N-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydroxylamin, 4.4'-Dinitro-dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_9O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Hydroxylamin in Gegenwart von Soda, neben 4-Nitro-benzhydroxamsäure (s. o.) (HOLLEMAN, *R.* **16**, 186; WERNER, SKIBA, *B.* **32**, 1665). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° bis 176° (W., S.). Zersetzt sich bei 174° (H.). Unlöslich in Na_2CO_3-Lösung (H.). — Beim Sieden der alkal. Lösung scheidet sich 4-Nitro-anilin ab (H.).

4-Nitro-benzamidoxim $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : N \cdot OH$. *B.* Bei 4—5-stündigem Erhitzen von 4-Nitro-benzonitril mit wäßr. Hydroxylaminlösung im verschlossenen Gefäß auf 90° (WEISE, *B.* **22**, 2418). Aus 4-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid (S. 399) und alkoh. Ammoniak (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2692). — Nadeln (aus heißem Wasser oder Alkohol). F: 150° (WER., H.); 169° (WEI.). Unzersetzt destillierbar, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwerer in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin; löst sich in Säuren und Alkalien (WEI.). — Mit Essigsäureanhydrid entsteht 5-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \lessdot \genfrac{}{}{0pt}{}{N \cdot O}{N} \gtrdot C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4492), mit Benzoylchlorid 5-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) (WEI.). Mit Chlorameisensäureäthylester entsteht 4-Nitro-benzamidoxim-O-carbonsäure-äthylester (S. 399) (WEI.). — $C_7H_7O_3N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 185° (Zers.) (WEI.).

O-Äthyl-4-nitro-benzamidoxim, 4-Nitro-benzamidoximäthyläther $C_9H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stündigem Erhitzen der Natriumverbindung des 4-Nitro-benzamidoxims mit der äquivalenten Menge

Äthyljodid (WEISE, *B.* 22, 2420). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in heißem Wasser, wenig in Ligroin und Benzol.

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-4-nitro-benzamidoxim, 4-Nitro-benzamidoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{13}H_9O_7N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Zufügen der berechneten Menge Natriumäthylat zu einer gut gekühlten Lösung von 4-Nitro-benzamidoxim (S. 398) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (WERNER, HERBERGER, *B.* 32, 2693). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. — Beim Kochen mit Alkohol und KOH entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4495).

$O_2N\cdot C_6H_3<^{O-N}_{NH-}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

O-Carbäthoxy-4-nitro-benzamidoxim, 4-Nitro-benzamidoxim-O-carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 4-Nitro-benzamidoxim in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (WEISE, *B.* 22, 2422). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 169°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Alkohol und 5-Oxo-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-dihydrid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C<^{N\ \ O}_{NH}>CO$ (Syst. No. 4548).

O.O'-Carbonyl-bis-[4-nitro-benzamidoxim], Carbonat des 4-Nitro-benzamidoxims $C_{15}H_{12}O_7N_6 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O]_2CO$ bezw. $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O]_2CO$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzamidoxim und 1 Mol.-Gew. $COCl_2$, gelöst in Benzol (WEISE, *B.* 22, 2423). Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol + kaltem Wasser). F: 232°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und in kalten Alkalien. — Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht 5-Oxo-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-dihydrid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C<^{N-O}_{NH}>CO$ (Syst. No. 4548).

Phenyl-4-nitro-benzhydroximsäure, 4-Nitro-benzoximinophenyläther $C_{13}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-[4-nitro-benzyl]-äther (Bd. VI, S. 450), Amylnitrit und Natriumäthylat (Höchster Farbw., D. R. P. 109663; *C.* 1900 II, 458). — Nadeln (aus Benzol). F: 108°. In Ätzalkalien mit gelber Farbe löslich; aus der Lösung durch Kohlensäure fällbar.

Nitrosyl-4-nitro-benzhydroximsäure-äthyläther $C_9H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot NO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzamidoximäthyläther in 2 Mol.-Gew. verdünnter Schwefelsäure mit 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in der Kälte, neben einer geringen Menge 4-Nitro-benzoesäure (WEISE, *B.* 22, 2427). — Hellgelber, flockiger Niederschlag (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 55°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Äußerst unbeständig. Explosiv.

4-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CCl:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldoxim und Chlor in Chloroform (WERNER, *B.* 27, 2847). — Krystallpulver. F: 115—117°; leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Alkohol und warmem Benzol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin (WE.). — Beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung ein (WE.). Gibt mit heißer Kalilauge Bis-[4-nitro-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4629) (WE.; vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* 358, 44).

4-Nitro-benzhydrazid, 4-Nitro-benzoylhydrazin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von 4-Nitro-benzoesäure-methylester und Hydrazinhydrat in Gegenwart von Alkohol (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] 51, 168). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 210°. Schwerer löslich in heißem Wasser und Alkohol, als 2- und 3-Nitro-benzhydrazid, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Mit $NaNO_2$ entsteht 4-Nitro-benzazid. — $C_7H_7O_3N_3 + HCl$. Zerfließliche Blättchen. Leicht dissoziierbar (C., T.) — $NaC_7H_6O_3N_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzhydrazid und Natriumäthylat (C., T.). Hellbraun. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isopropyliden-4-nitro-benzhydrazid, Aceton-[4-nitro-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus äquivalenten Mengen von 4-Nitro-benzhydrazid (s. o.) und Aceton in Wasser (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] 51, 174). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol).

Benzal-4-nitro-benzhydrazid, Benzaldehyd-[4-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzhydrazid (s. o.) in Alkohol mit Benzaldehyd (C., T., *J. pr.* [2] 51, 173). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 247°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Aus Acetessigester-[4-nitro-benzoylhydrazon] (s. u.) beim allmählichen Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Ansäuern der Lösung des Acetessigester-[4-nitro-benzoylhydrazons] (s. u.) in verd. Kalilauge unter Erwärmen (C., T., *J. pr.* [2] **51**, 178). — Gelbliche Nadeln. F: oberhalb 245°. Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol.

Acetessigester-[4-nitro-benzoylhydrazon] $C_{13}H_{15}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von 4-Nitro-benzhydrazid mit Acetessigester in Alkohol und versetzt mit Wasser (C., T., *J. pr.* [2] **51**, 176). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Liefert beim Erhitzen N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin (s. o.), neben anderen Produkten. Wird durch Säuren leicht in 4-Nitro-benzhydrazid (s. o.) und Acetessigester gespalten. Beim Erwärmen mit Säuren tritt Zerfall in CO_2, Aceton, Alkohol und N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin (s. o.) ein.

N.N'-Bis-[α-chlor-4-nitro-benzal]-hydrazin, symm. Dichlor-bis-[4-nitro-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_8O_4N_4Cl_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CCl{:}N-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin (s. o.) mit PCl_5 auf 150° (STOLLÉ, BAMBACH, *J. pr.* [2] **74**, 21). — Zitronengelbe Nadeln (aus Xylol oder Aceton). F: 187°. Löslich in Aceton und Xylol, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Silbernitrat in Alkohol entsteht 2.5-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{<}\overset{N\cdot N}{\underset{O}{}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 4496). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200° wird 3.5-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{<}\overset{N\cdot N}{\underset{NH}{}}{>}C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 3813) gebildet.

4-Nitro-benzamidrazon[1]**, 4-Nitro-benzenylamidrazon**[1]), von PINNER „p-Nitrobenzenylhydrazidin" genannt $C_7H_8O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot NH_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2){:}N\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benziminoäthyläther (S. 396) und Hydrazin (aus dem Sulfat in absol. Alkohol durch trocknes Calciumhydroxyd freigemacht) in alkoh. Lösung (PINNER, GRADENWITZ, *A.* **298**, 50). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Pikrat $C_7H_8O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 177° (P., G.).

N.N'-Bis-[4-nitro-α-imino-benzyl]-hydrazin bezw. **Bis-[4-nitro-α-amino-benzal]-hydrazin, symm. Diamino-bis-[4-nitro-phenyl]-azimethylen** $C_{14}H_{12}O_4N_6 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot C({:}NH)\cdot NH-]_2$ bezw. $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2){:}N-]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. alkoh. Hydrazin und $1^1/_2$ Mol.-Gew. 4-Nitro-benziminoäthyläther (S. 396) (PINNER, GRADENWITZ, *A.* **298**, 51). — Rote Krystalle (aus Anilin). Beginnt sich bei 220° zu entfärben und schmilzt bei 257°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird beim Erhitzen für sich oder in heißem Eisessig oder in Essigsäureanhydrid in 3.5-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) übergeführt. — $C_{14}H_{12}O_4N_6 + 2\,HCl$. Geht beim Erhitzen oder längerem Erwärmen mit Salzsäure in 3.5-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol über. — $C_{14}H_{12}O_4N_6 + 2\,HNO_3$. Gelbes Pulver. F: 143° (Zers.).

4-Nitro-benzazid $C_7H_4O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzhydrazid (S. 399), gelöst in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, und 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit oder aus äquimolekularen Mengen von 4-Nitro-benzhydrazid und Benzoldiazoniumsulfat (CURTIUS, STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 232). — Blätter (aus Alkohol + Wasser). F: 69°.

6-Fluor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NF = O_2N\cdot C_6H_3F\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-tägigem Kochen von 6-Fluor-2-nitro-toluol mit Salpetersäure (D: 1,38) (VAN LOON, V. MEYER, *B.* **29**, 841). — F: 127°. Leicht löslich in Wasser. — Zur Esterbildung vgl.: v. L., V. M. — $AgC_7H_3O_4NF$.

3-Chlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-2-nitro-toluol bei längerem Kochen mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung in Gegenwart von $MgSO_4$ (BRAND, ZÖLLER, *B.* **40**, 3333). Beim Nitrieren von 3-Chlor-benzoesäure, neben 5-Chlor-2-nitro-benzoesäure (S. 401) (HÜBNER, ULRICH, *A.* **222**, 96; HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 213). — Nadeln oder sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 293). F: 235° (HÜ., U.). D^{18}: 1,566 (J.). In heißem Benzol unlöslich (Ho., DE B., *R.* **20**, 212), äußerst schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Äther (HÜ., U.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}4\times 10^{-3}$ (Ho., DE B., *R.* **20**, 361). — $Ca(C_7H_3O_4NCl)_2 + 3\,H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (HÜ., U.). — $Ba(C_7H_3O_4NCl)_2 + 4\,H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (HÜ., U.).

[1]) Vgl. Fußnote auf S. 328.

4-Chlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1,5 g 4-Chlor-2-nitro-toluol durch 10-stündiges Erhitzen mit 30 ccm Salpetersäure (D: 1,19) auf 200° (GROHMANN, *B.* **24**, 3814; vgl. VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 30; COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1271; P. COHN, *M.* **22**, 479). Aus 4-Chlor-2-nitro-toluol durch Oxydation mit $KMnO_4$ (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1019). Das Nitril entsteht aus 4-Chlor-2-nitro-anilin durch Austausch von NH_2 gegen CN nach SANDMEYER; man verseift es durch Kochen mit mäßig konz. Schwefelsäure (gleiche Volumina konz. Schwefelsäure und Wasser) (CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] **37**, 197). — Nadeln (aus Wasser); Platten (aus Benzol); Prismen (aus Benzol + Ligroin). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 626; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 491). F: 140—143° (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 458), 140—142° (COHEN, MC CA.), 140—141° (GREE., LAW.), 139° (CL., K.), 138—139° (V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,0\times10^{-2}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 393). — Wird bei 200° von alkoh. Ammoniak nicht verändert (GRO.). — $NH_4C_7H_3O_4NCl + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., K.). — $NaC_7H_3O_4NCl + 6H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., K.). — $KC_7H_3O_4NCl + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol (CL., K.). — $Cu(C_7H_3O_4NCl)_2 + 3H_2O$. Hellgrüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser (CL., K.). — $AgC_7H_3O_4NCl + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (CL., K.). — $Ca(C_7H_3O_4NCl)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser (CL., K.). — $Ba(C_7H_3O_4NCl)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (CL., K.).

Methylester $C_8H_6O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1271). — F: 41—43°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—66°. D^{100}: 1,117. $[\alpha]_D^{100}$: —109,3°.

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. F: 31—34° (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 458).

Nitril $C_7H_3O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 4-Chlor-2-nitro-benzoesäure. — Nadeln. F: 98°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$, weniger leicht in kaltem Wasser (CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] **37**, 197).

5-Chlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 5-Chlor-2-nitro-toluol mit neutraler Kaliumpermanganatlösung (BRAND, ZÖLLER, *B.* **40**, 3334). Entsteht neben 3-Chlor-2-nitro-benzoesäure beim Behandeln von 3-Chlor-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, ULRICH, *A.* **222**, 95). — *Darst.* 3-Chlor-benzoesäure wird mit reiner Salpetersäure nitriert und das Gemisch in Wasser von 50° gegossen; beim Abkühlen scheidet sich die Hauptmenge der 3-Chlor-2-nitro-benzoesäure ab; die Mutterlauge wird eingedampft, in Äther aufgenommen und die Lösung verdunstet, wobei sich 5-Chlor-2-nitro-benzoesäure zuerst abscheidet. Die späteren Fraktionen werden durch Aufnehmen in Benzol gereinigt, welches die 3-Chlor-2-nitro-benzoesäure nicht aufnimmt (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 213; vgl. HO., LEHMKUHL, *R.* **19**, 199). Zur Trennung der beiden Säuren kann man auch das Gemisch so oft mit sehr wenig Wasser auskochen, bis der ungelöste Teil (3-Chlor-2-nitro-benzoesäure) nicht mehr unter Wasser schmilzt. Den Verdampfungsrückstand der Lösung behandelt man in gleicher Weise, bis die feste Säure sich in Wasser löst, ohne einen sandigen Rückstand zu hinterlassen (HÜ., U.). — Krystalle (aus Wasser oder Äther). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 296). F: 139° (HO., DE BR., *R.* **20**, 213), 137—138° (HÜ., U.). D^{18}: 1,593 (J.). Leicht löslich in heißem Benzol, löslich in heißem Wasser und Alkohol (HO., DE BR., *R.* **20**, 212). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,52\times10^{-2}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 393), $1,42\times10^{-2}$ (HO., DE BR., *R.* **20**, 361). — $KC_7H_3O_4NCl + C_7H_4O_4NCl$. F: 180° (HO., DE BR., *R.* **20**, 213). — $KC_7H_3O_4NCl + 2{}^1/_2H_2O$. Tafeln und vierseitige Prismen (HÜ., U.). — $Ca(C_7H_3O_4NCl)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol) (HÜ., U.). — $Ba(C_7H_3O_4NCl)_2$. Sehr leicht lösliche Nadeln (HÜ., U.). — $Pb(C_7H_3O_4NCl)_2$. Nadeln (aus viel Wasser) (HÜ., U.).

Methylester $C_8H_6O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-benzoylchlorid mit Methylalkohol (MONTAGNE, *R.* **19**, 55). — Platten (aus Methylalkohol). Triklin (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 297). F: 48,5° (M.) D^{18}: 1,453 (J.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 459). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 80—82°. D^{100}: 1,116. $[\alpha]_D^{100}$: —113,4°.

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure mit PCl_5 (MONTAGNE, *R.* **19**, 55). — Kp_{17}: 167°.

Amid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Ammoniak unter Kühlung (MONTAGNE, *R.* **19**, 56). — Nadeln (aus Äther). F: 154°.

Methylamid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Methylaminlösung unter Kühlung (M., *R.* **19**, 56). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 134°.

Dimethylamid $C_9H_9O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Dimethylaminlösung unter Kühlung (M., *R.* **19**, 56). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 297). F: 104,5° (M.). D^{18}: 1,442 (J.).

Methylnitramid $C_8H_6O_5N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoesäure-methylamid mit absol. Salpetersäure bei 0° (M., *R.* **19**, 65). — Krystalle (aus Äther). F: 148° (Zers.).

6-Chlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-toluol durch Oxydation mit $KMnO_4$ (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1019) oder mit Salpetersäure (V. MEYER, *B.* **28**, 183; P. COHN, *M.* **22**, 479; COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1271). — Nadeln. F: 161° (G., L.). Leicht löslich in Wasser (G., L.).

Methylester $C_8H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1271). — Farblose Nadeln (aus Äther). F: 80—82°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 459). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 127—129°. $[\alpha]_D^{20}$: —69,52° (in Benzol; c = 16,288).

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot COCl$. Krystalle (aus Petroläther). F: 32—34° (C., A., *Soc.* **89**, 460).

2-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure und Salpetersäure (D: 1,52) zu etwa 15%, neben 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 209; vgl. MONTAGNE, *R.* **19**, 54). — Nadeln. Monoklin (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 294). F: 185° (H., DE B., *R.* **20**, 209). D^{18}: 1,662 (J.). In kaltem Wasser schwer löslich; 1 g löst sich bei 25° in 8 ccm 70%igem Alkohol (H., DE B., *R.* **20**, 209). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,7 \times 10^{-3}$ (H., DE B., *R.* **20**, 361). — Läßt sich durch $(NH_4)_2S$ zu 2-Chlor-3-amino-benzoesäure reduzieren (H., VOERMAN, *R.* **21**, 57). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak 3-Nitro-2-amino-benzoesäure (H., DE B., *R.* **20**, 209).

4-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-toluol durch Oxydation (HÜBNER, *Z.* **1866**, 615). Aus 4-Chlor-benzoesäure durch Nitrierung (H., *Z.* **1866**, 615). Das Nitril entsteht aus 4-Chlor-3-nitro-anilin durch Austausch von NH_2 gegen CN nach SANDMEYER; man verseift es durch Kochen mit mäßig konz. Schwefelsäure (gleiche Vol. konz. Schwefelsäure und Wasser) (CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] **37**, 197). — Nadeln oder Blättchen. Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 289). F: 180—182° (H., *Z.* **1866**, 615), 181,5° (MONTAGNE, *R.* **19**, 55), 178—179° (C., K.). D^{18}: 1,645 (J.). In kaltem Wasser schwer löslich, beträchtlich in heißem (H., *Z.* **1866**, 615). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,6 \times 10^{-4}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 392). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Chlor-3-amino-benzoesäure (H., BIEDERMANN, *A.* **147**, 258). Beim Erhitzen mit Benzolsulfinsäure in Gegenwart von Natriumacetat und etwas Alkohol auf 150° entsteht 2-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1151). — $NaC_7H_3O_4NCl + H_2O$ (?). Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich, in absol. Alkohol sehr wenig löslich (H., *A.* **222**, 183). — $AgC_7H_3O_4NCl$. Nadeln (H., *Z.* **1866**, 615). — $Mg(C_7H_3O_4NCl)_2 + 5H_2O$. Nadeln (H., *Z.* **1866**, 615). — $Ca(C_7H_3O_4NCl)_2 + 5^1/_2H_2O$. Gelbliche Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Bariumsalz (H., *A.* **222**, 182). — $Ba(C_7H_3O_4NCl)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (H., *A.* **222**, 182).

Methylester $C_8H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid mit überschüssigem Methylalkohol (MONTAGNE, *R.* **19**, 55). — Nadeln (aus Methylalkohol). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 293). F: 83° (M.). D^{18}: 1,522 (J.).

Äthylester $C_9H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid mit Alkohol (HÜBNER, *A.* **222**, 183). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 59° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (H.). — Gibt mit käuflichem Phenylhydrazin die Aznitrosoverbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3902), mit reinem, farblosem Phenylhydrazin 2-Nitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 186).

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot$ [Formel: Benzolring mit N, N(O), $N \cdot C_6H_5$]

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 460). — F: 112—113°. D^{120}: 1,091. $[\alpha]_D^{120}$: —67,53°, $[\alpha]_D^{20}$: —70,11° (in Benzol; c = 9,765).

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure mit PCl_5 (MONTAGNE, *R.* **19**, 55). — F: 51°. Kp_{22}: 170—170,5°.

Amid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Ammoniak unter Kühlung (M., *R.* **19**, 56). — Platten (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 290). F: 156° (M.). D^{18}: 1,501 (J.).

Methylamid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Methylaminlösung unter Kühlung (M., *R.* **19**, 56). — Platten (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (J., *Z. Kr.* **38**, 291). F: 135,5° (M.). D^{20}: 1,500 (J.).

Dimethylamid $C_9H_9O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Dimethylaminlösung unter Kühlung (M., *R.* **19**, 56). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (J., *Z. Kr.* **38**, 292). F: 113,5° (M.). D^{18}: 1,441 (J.).

Methylnitramid $C_8H_6O_5N_3Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoesäure-methylamid mit absol. Salpetersäure bei 0° (M., *R.* **19**, 67). Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure-methylamid mit Salpetersäure (M.). — Krystalle. F: 90° (Zers.).

Nitril $C_7H_3O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure. — Nadeln. F: 100—101°; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform usw. (CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] **37**, 197).

5-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure durch Behandlung mit salpetriger Säure in Salzsäure und Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade (HÜBNER, *A.* **222**, 89). — Nadeln. F: 147°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. — $Ba(C_7H_3O_4NCl)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $Pb(C_7H_3O_4NCl)_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_8H_6O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-methylester durch Austausch von NH_2 gegen Chlor nach der SANDMEYERschen Methode (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1271). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79—80°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 5-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 461). — Farblose Prismen. F: 42—44°. D^{20}: 1,179; D^{100}: 1,109. $[\alpha]_D^{20}$: —74,49°; $[\alpha]_D^{100}$: —73,00°.

6-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,52), neben wenig 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 208; vgl. HÜBNER, *A.* **222**, 195; MONTAGNE, *R.* **19**, 54). Scheint auch aus 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure mit PCl_5 zu entstehen (HÜ., *Z.* **1866**, 615). Aus 6-Chlor-3-nitro-toluol-ω-sulfonsäure durch Oxydation mit Permanganat (Höchster Farbw., D. R. P. 154493; *C.* **1904 II**, 1557). — *Darst.* Man trägt allmählich ein Gemisch von 15 g 100%iger Salpetersäure und 30 g konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 20 g 2-Chlor-benzoesäure in 100 g konz. Schwefelsäure ein (RUPE, *B.* **30**, 1099). — Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 285; vgl. BODEWIG, *J.* **1881**, 770). F: 165° (HÜ., *A.* **222**, 195), 164—165° (PURGOTTI, CONTARDI, *G.* **32 I**, 534). D^{18}: 1,608 (J.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 277—278 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (HÜ., *A.* **222**, 196). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,5\times10^{-3}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 392), $6,2\times10^{-3}$ (HO., DE B., *R.* **20**, 361). — Geht durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in 6-Chlor-3-amino-benzoesäure über (HÜ., BIEDERMANN, *A.* **147**, 263). Liefert beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge (D: 1,4) 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure (P., C.). — $NH_4C_7H_3O_4NCl$. Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser (HÜ., *A.* **222**, 196). — $NaC_7H_3O_4NCl + H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HÜ., *A.* **222**, 197). — $Ca(C_7H_3O_4NCl)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. In Wasser leicht löslich (HÜ., *A.* **222**, 197). — $Sr(C_7H_3O_4NCl)_2 + 4^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich (HÜ., *A.* **222**, 197). — $Ba(C_7H_3O_4NCl)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (HÜ., *A.* **222**, 197). — $Zn(C_7H_3O_4NCl)_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser (HÜ., *A.* **222**, 198). — $Cd(C_7H_3O_4NCl)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HÜ., *A.* **222**, 198). — $Pb(C_7H_3O_4NCl)_2$. Gelbliche Nadeln (aus sehr verdünnter wäßr. Lösung). Sehr schwer löslich in Wasser (HÜ., *A.* **222**, 198).

Methylester $C_8H_6O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid mit Methylalkohol (MONTAGNE, *R.* **19**, 55). — Nadeln (aus Methylalkohol). Monoklin (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 488). F: 73° (M.). D^{18}: 1,519 (J.).

Äthylester $C_9H_8O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit Alkohol + HCl (HÜBNER, *Z.* **1866**, 615). — F: 28—29° (H.). — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht ein Gemisch von 5-Nitro-2-phenylhydrazino-benzoesäure-äthylester und 5-Nitro-3-oxo-2-phenyl-indiazendihydrid (Syst. No. 3567) (RUPE, *B.* **30**, 1099).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 458). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 55—57°. D^{100}: 1,118. $[\alpha]_D^{100}$: —63,11°.

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit PCl_5 (MONTAGNE, *R.* **19**, 55). — Krystalle (aus Ligroin). F: 60° (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 458). Kp_{11}: 157—158° (M.).

Amid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Ammoniak unter Kühlung (MONTAGNE, *R.* **19**, 56). — Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 286). F: 178° (M.). D^{18}: 1,518 (J.).

Methylamid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Methylaminlösung unter Kühlung (M., *R.* **19**, 56). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 174°.

Dimethylamid $C_9H_9O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Dimethylaminlösung unter Kühlung (M., *R.* **19**, 56). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 287). F: 124,5° (M.). D^{18}: 1,449 (J.).

Nitril $C_7H_3O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CN$. *B.* Durch Auflösen von 2-Chlor-benzonitril in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* **2**, 493). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, unlöslich in Wasser.

2-Chlor-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-4-nitro-toluol durch Oxydation mit Permanganat (WACHENDORFF, *A.* **185**, 275; ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 360) oder mit Salpetersäure (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1271). Aus 2-Chlor-4-nitro-benzylbromid mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* **24**, 707). Aus 2-Chlor-4-nitro-benzaldehyd mit $KMnO_4$ (T.). — Nadeln (aus Wasser), benzolhaltige Platten (aus Benzol). F: 140—142° (COHEN, MC CA.), 138—139° (T.), 138° (U., WAG.), 136—137° (WACH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,03\times 10^{-2}$ (BETHMANN, *Ch. Ph.* **5**, 392). — Wird bei 200° weder von alkoh. Kalilauge, noch von alkoh. Ammoniak verändert (GROHMANN, *B.* **24**, 3812); liefert aber beim Erhitzen mit Ätzkalk und Wasser unter Zusatz von etwas Kupferpulver auf 160—170° 4-Nitro-2-oxy-benzoesäure (U., WAG.). — $AgC_7H_3O_4NCl$ (T.).

Methylester $C_8H_6O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1271). — F: 73—75°.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2-Chlor-4-nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 457). — Hellbraunes dickes Öl. D^{20}: 1,182. $[\alpha]_D^{20}$: —50,14°.

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure mit PCl_5 (GROHMANN, *B.* **24**, 3812). — Gelbbraune Substanz. F: 115°.

Amid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit Ammoniumcarbonat (GROHMANN, *B.* **24**, 3813). — Schuppen (aus Alkohol). F: 172°.

3-Chlor-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 3-Chlor-4-nitro-anilin durch Austausch von NH_2 gegen CN nach SANDMEYER; man verseift das Nitril durch Kochen mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) (CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] **37**, 200). — Nadeln. F: 185—186°. Sublimiert in kleinen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — $AgC_7H_3O_4NCl$. Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_7H_3O_4NCl)_2+2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3O_4NCl)_2+2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3-Chlor-4-nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 460). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 54—56°. D^{100}: 1,112. $[\alpha]_D^{100}$: —61,05°.

Chlorid $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot COCl$. *B.* Aus 3-Chlor-4-nitro-benzoesäure mit PCl_5 (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 460). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54—56°.

Nitril $C_7H_3O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 3-Chlor-4-nitro-benzoesäure. — Nadeln. F: 87°; schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (CLAUS, KURZ, *J. pr.* [2] **37**, 200).

3.6-Dichlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd mittels $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$ in Eisessiglösung (GNEHM, BENZIGER, *A.* **296**, 78). — Tafeln (aus Benzol). F: 143—144°.

2.3-Dichlor-x-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 2.3-Dichlor-benzoesäure in kochender, nicht rauchender Salpetersäure und gießt allmählich unter fortwährendem Erwärmen konz. Schwefelsäure (1 Tl. auf 3—4 Tle. angewandte Salpetersäure) nach (CLAUS, BÜCHER, *B.* **20**, 1624). — Blättchen (aus Wasser). F: 214—215°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser. Sublimierbar. — $Ba(C_7H_2O_4NCl_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

3.4-Dichlor-x-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 3.4-Dichlor-benzoesäure (wie bei der vorhergehenden Dichlornitrobenzoesäure) (CLAUS, BÜCHER, *B.* **20**, 1624). — Nadeln. F: 160°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2.4.6-Trichlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_2O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 2.4.6-Trichlor-benzoesäure in die fünffache Gewichtsmenge HNO_3 (MONTAGNE, *R.* **21**, 387). — Krystalle (aus Alkohol); monoklin (JAEGER, *Z. Kr.* **41**, 662). Krystallisiert mit verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, CCl_4); aus Chloroform resultieren chloroformhaltige, rasch verwitternde Prismen. Die Chloroformverbindung krystallisiert monoklin prismatisch (J., *R.* **21**, 387; *Z. Kr.* **41**, 662). 2.4.6-Trichlor-3-nitro-benzoesäure schmilzt bei 169,25° (M.).

Chlorid $C_7HO_3NCl_4 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-3-nitro-benzoesäure und PCl_5 in $POCl_3$ (MONTAGNE, *R.* **21**, 388). — Krystalle (aus Petroläther). F: 96°.

Amid $C_7H_3O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3 (M., *R.* **21**, 389). Aus 2.4.6-Trichlor-benzamid durch Nitrierung bei 0° (M.). — Farblose Plättchen (aus Äther + Benzol + Petroläther). Monoklin prismatisch (JAEGER, *R.* **21**, 389; *Z. Kr.* **41**, 662). F: 228,5° (M.). — Wird beim Stehen mit wasserfreier Salpetersäure in 2.4.6-Trichlor-3-nitro-benzoesäure verwandelt (M.).

Methylamid $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methylamin (M., *R.* **21**, 390). — Farblose Prismen (aus Aceton + Benzol). Monoklin (J., *R.* **21**, 391; *Z. Kr.* **41**, 663). F: 217,25° (M.). — Bleibt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert; liefert mit wasserfreier Salpetersäure 2.4.6-Trichlor-3-nitro-benzoesäure-methylnitramid (M.).

Dimethylamid $C_9H_7O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Dimethylamin (M., *R.* **21**, 392). — Farblose Plättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (J., *R.* **21**, 392; *Z. Kr.* **41**, 664). F: 111,25° (M.). Ist gegen HNO_3 beständig (M.).

Methylnitramid $C_8H_4O_5N_3Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylamid (s. o.) mit HNO_3 (M., *R.* **21**, 395). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther oder Ligroin). Monoklin prismatisch (J., *R.* **21**, 396; *Z. Kr.* **41**, 663). F: 118,5° (M.). — Ist gegen trocknes Ammoniak beständig; Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert 2.4.6-Trichlor-3-nitro-benzoesäure-methylamid und ferner freie 2.4.6-Trichlor-3-nitro-benzoesäure neben Methylnitramin (M.).

2.3.5-Trichlor-x-nitro-benzoesäure $C_7H_2O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-benzoesäure durch Auflösen in rauchender Salpetersäure (MATTHEWS, *Soc.* **79**, 48). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. — $Ba(C_7HO_4NCl_3)_2 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln.

2.4.5-Trichlor-x-nitro-benzoesäure $C_7H_2O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.5-Trichlor-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **152**, 239). — Nadeln (aus Wasser). F: 220°. In kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem, leicht löslich in Alkohol. — $Ca(C_7HO_4NCl_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. In kochendem Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ba(C_7HO_4NCl_3)_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-nitro-benzoesäure $C_7HO_4NCl_4 = O_2N \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$-stündigem Kochen von 2.3.4.5-Tetrachlor-benzoesäure mit einem Gemisch von 2 Tln. abgeblasener Salpetersäure (D: 1,48) und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (TUST, *B.* **20**, 2441). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter heißem Wasser. In Wasser relativ leicht löslich. — $Ca(C_7O_4NCl_4)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7O_4NCl_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

3-Brom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben der 5-Brom-2-nitro-benzoesäure beim Auflösen der 3-Brom-benzoesäure in kalter rauchender Salpetersäure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 234; HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 215). Man trennt die Säuren durch Umkrystallisieren aus 65%igem

Alkohol, in dem die 3 Brom-2-nitro-benzoesäure schwerer löslich ist (Ho., DE B.) oder in Form ihrer Natriumsalze, von denen dasjenige der 5-Brom-2-nitro-benzoesäure aus Wasser zuerst auskrystallisiert (Hü., PETERMANN, *A.* **149**, 132; Ho., DE B., *R.* **20**, 215). — Krystalle (aus Äther). F: 250° (Hü., PE.). In Wasser äußerst schwer löslich (Hü., O., PH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,34 \times 10^{-3}$ (Ho., DE B., *R.* **20**, 362). — Geht durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in 3-Brom-2-amino-benzoesäure und weiter in 2-Amino-benzoesäure über (Hü., PE.). — $NaC_7H_3O_4NBr + H_2O$. Tafeln. Äußerst leicht löslich in Wasser (Hü., *A.* **222**, 102). — $AgC_7H_3O_4NBr$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (Hü., O., PH.). — $Mg(C_7H_3O_4NBr)_2 + 6H_2O$. In kaltem Wasser leicht löslich (Hü., O., PH.). — $Ba(C_7H_3O_4NBr)_2 + 4H_2O$. Blättchen oder Tafeln. In Wasser sehr leicht löslich (Hü.).

Äthylester $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Brom-2-nitro-benzoesäure mit Alkohol + HCl bei 120° im Druckrohr (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 241). — Säulen (aus Äther). Krystallographisches: PH., *A.* **143**, 254; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 452. F: 80°. In Alkohol und Äther sehr leicht löslich.

4-Brom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 4-Brom-2-nitro-anilin durch Diazotierung in Salzsäure und Zersetzung der Diazoniumchloridlösung mit Kupfercyanür; man verseift es durch $^1/_2$-stündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] **43**, 204). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — $NaC_7H_3O_4NBr$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_7H_3O_4NBr$. Weiße Nädelchen. Leicht löslich. — $Cu(C_7H_3O_4NBr)_2 + 7H_2O$. Dunkelgrünblaue undeutliche Krystalle (aus Wasser). — $AgC_7H_3O_4NBr$. Niederschlag. In Wasser sehr wenig löslich. — $Ca(C_7H_3O_4NBr)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_7H_3O_4NBr)_2$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_3O_4NBr)_2 + H_2O$. Nadeln.

Nitril $C_7H_3O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 4-Brom-2-nitro-benzoesäure. — Nadeln. F: 99°; sublimiert unzersetzt; mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] **43**, 203).

5-Brom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Brombenzoesäure durch Nitrierung, neben 3-Brom-2-nitro-benzoesäure (s. d.). — Säulen (aus Wasser). Krystallisiert aus Benzol in Rechtecken der Formel $7\,C_7H_4O_4NBr + 2C_6H_6$, die bei 90° trübe werden, aus Toluol in Krystallen der Formel $9C_7H_4O_4NBr + C_7H_8$ (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 216). Krystallisiert aus Wasser und aus Alkohol ohne Lösungsmittel (Ho., DE B.). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 298). F: 140° (Ho., DE B.), 139—140° (HÜBNER, PETERMANN, *A.* **149**, 132). D^{18}: 1,920 (J.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,4 \times 10^{-2}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 261), $1,55 \times 10^{-2}$ (Ho., DE BR., *R.* **20**, 362). — Geht durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in 5-Brom-2-amino-benzoesäure und dann in 2-Amino-benzoesäure über (Hü., PE.). — $NaC_7H_3O_4NBr + 2^1/_2H_2O$. Tafeln (aus Wasser oder Alkohol) (Hü., OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 235). — $NaC_7H_3O_4NBr + 3H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (Hü., *A.* **222**, 102). Monoklin prismatisch (LEWIN, *J.* **1882**, 902; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 490). — $KC_7H_3O_4NBr + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther (Hü., O., PH.). — $Cu(C_7H_3O_4NBr)_2$. Grünliche Krystalle (Hü., O., PH.). — $AgC_7H_3O_4NBr$. Nadeln (Hü., O., PH.). — $Mg(C_7H_3O_4NBr)_2 + 4H_2O$. Tafeln (Hü., O., PH.). — $Ca(C_7H_3O_4NBr)_2$. Asbestartige Nadeln (Hü., O., PH.). — $Ca(C_7H_3O_4NBr)_2 + 2H_2O$. Warzen (Hü., O., PH.). — $Ba(C_7H_3O_4NBr)_2$. Nadeln (Hü., O., PH.). — $Ba(C_7H_3O_4NBr)_2 + 4H_2O$. Krystalle. In kaltem und heißem Wasser fast gleich löslich (Hü., *A.* **222**, 103). — $Pb(C_7H_3O_4NBr)_2$. Undeutliche Krystalle (Hü., O., PH.).

Äthylester $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Brom-2-nitro-benzoesäure mit Alkohol + HCl (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 238). — Säulen. Krystallographisches: PH., *A.* **143**, 253; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 452. F: 55° (H., O., PH.).

2-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht zu etwa 20% bei der Nitrierung der 2-Brom-benzoesäure, neben 6-Brom-3-nitro-benzoesäure; man trennt die Säuren in Form ihrer Kaliumsalze; das der 2-Brom-3-nitro-benzoesäure ist leichter löslich als das Salz der isomeren Säure (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 211). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 191° (H., DE B., *R.* **20**, 211). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,16 \times 10^{-2}$ (H., DE B., *R.* **20**, 362).

4-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Oxydieren von 4-Brom-3-nitro-toluol (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 251). Beim Auflösen von 4-Brombenzoesäure in rauchender Salpetersäure (Hü., O., PH.; Hü., RAVEILL, *A.* **222**, 178). — Nadeln. F: 199° (Hü., O., PH.). Sublimiert in Nadeln (Hü., O., PH.). Schwer löslich in kaltem

Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol (Hü., O., PH.). — Geht durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in 4-Brom-3-amino-benzoesäure über (Hü., R.). — $NH_4C_7H_3O_4NBr$. 100 Tle. H_2O lösen bei 26° 12,22 Tle. (HOUGH, *Chem. N.* 65, 64). — $NaC_7H_3O_4NBr + H_2O$. 100 Tle. H_2O lösen bei 26° 16,01 Tle. (Ho.). — $KC_7H_3O_4NBr$. 100 Tle. H_2O lösen bei 26° 33,44 Tle. (Ho.). — $AgC_7H_3O_4NBr$. Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und viel heißem Wasser (Hü., O., PH.). — $Mg(C_7H_3O_4NBr)_2 + 6H_2O$. Kugelig vereinigte Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich (Hü., O., PH.). — $Ca(C_7H_3O_4NBr)_2 + 13H_2O$. 100 Tle. H_2O lösen bei 26° 1,09 Tle. (Ho.). — $Sr(C_7H_3O_4NBr)_2 + 3^1/_2H_2O$. 100 Tle. lösen bei 26° 0,88 Tle. (Ho.). — $Ba(C_7H_3O_4NBr)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich (Hü., O., PH.). — $Zn(C_7H_3O_4NBr)_2 + 3H_2O$. 100 Tle. H_2O lösen bei 24° 0,70 Tle. (Ho.). — $Hg(C_7H_3O_4NBr)_2$. 100 Tle. H_2O lösen bei 26° 0,96 Tle. (Ho.). — $Co(C_7H_3O_4NBr)_2 + 3H_2O$. 100 Tle. H_2O lösen bei 26° 1,05 Tle. (Ho.). — $Ni(C_7H_3O_4NBr)_2 + 2^1/_2H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 1,47 Tle. (Ho.).

Methylester $C_8H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzoesäure mit Methylalkohol + HCl (ULLMANN, BIELECKI, *B.* **34**, 2183). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 104°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 170—185° 2.2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester.

Äthylester $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Esterifizierung der Säure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 250). — Säulen. Monoklin (PH., *A.* **143**, 254). F: 74° (H., O., PH.).

Chlorid $C_7H_3O_3NClBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzoesäure mit PCl_5 (GROHMANN, *B.* **23**, 3446). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 51—53°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Petroläther.

Amid $C_7H_5O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit wäßr. Ammoniak (GROHMANN, *B.* **23**, 3438). Aus 4-Brom-benzonitril durch Behandlung mit KNO_3 in konz. Schwefelsäure und kurzes Stehenlassen der Nitrierungsflüssigkeit (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3439). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (SCH.). Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Petroläther, löslich in Alkohol, Äther, Aceton (G.).

4-Brom-3-nitro-benzchloriminomethyläther $C_8H_6O_3N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot C(:NCl) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HClO auf 4-Brom-3-nitro-benziminomethyläther, dessen salzsaures Salz man auf übliche Weise aus 4-Brom-3-nitro-benzonitril gewinnt (HILPERT, *Am.* **40**, 188). — Nadeln und Platten (aus Chloroform + Ligroin). F: 94—95°.

4-Brom-3-nitro-benzonitril $C_7H_3O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* Aus 4-Brom-benzonitril durch Einw. von KNO_3, gelöst in konz. Schwefelsäure, und sofortiges Eingießen in Wasser (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3439). — Nädelchen. F: 120°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

5-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von 5-Nitro-3-amino-benzoesäure in Eisessig, Versetzen der Lösung mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), Einleiten von N_2O_3 in die kalt gehaltene Lösung und Erhitzen des Gemisches, bis kein Stickstoff mehr entweicht (HÜBNER, HESEMANN, KÖHLER, *A.* **222**, 166). — Nadeln (aus Wasser, Benzol oder Äther); sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwerer in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — $KC_7H_3O_4NBr + ^1/_2H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). — $AgC_7H_3O_4NBr$. Niederschlag; krystallisiert aus viel heißem Wasser in Nadeln. — $Mg(C_7H_3O_4NBr)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_7H_3O_4NBr)_2 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $Sr(C_7H_3O_4NBr)_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, schwer in siedendem Wasser. — $Ba(C_7H_3O_4NBr)_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $Zn(C_7H_3O_4NBr)_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $Cd(C_7H_3O_4NBr)_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $Pb(C_7H_3O_4NBr)_2$. Niederschlag.

6-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-toluol durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 130° im Druckrohr (SCHEUFELEN, *A.* **231**, 181). Aus 2-Brom-benzoesäure mit kalter rauchender Salpetersäure (HÜBNER, BURGHARD, *B.* **8**, 560; ZINCKE, RHALIS, *A.* **198**, 110), neben 2-Brom-3-nitro-benzoesäure (S. 406) (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 211). — Nadeln (aus Wasser). F: 180° (Ho., DE BR., *R.* **20**, 211), 179—180° (R.), 177—178° (Hü., BU.). Sublimiert unzersetzt (Z., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform usw. (Z., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,1 \times 10^{-3}$ (Ho., DE BR., *R.* **20**, 361). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Eisessig 6-Brom-3-amino-benzoesäure

(Hü., Bu.). Wird beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140—150° teils in 4-Nitro-anilin, teils in 5-Nitro-2-amino-benzoesäure umgewandelt (Z., Rh.). — $Ba(C_7H_3O_4NBr)_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (Z., Rh.).

Methylester $C_8H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-benzoesäure mit Methylalkohol + HCl (Ullmann, Bielecki, *B.* **34**, 2182). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kupfer auf 180—220° 4.4'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester.

Äthylester $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 6-Brom-3-nitro-benzoesäure mit Äthyljodid (Zincke, Rhalis, *A.* **198**, 111). — Nadeln. F: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_3O_3NClBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot COCl$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-benzoesäure mit PCl_5 (Grohmann, *B.* **24**, 3808). — Krystalle (aus Benzol). F: 63°. Unlöslich in Petroläther, löslich in Benzol, Aceton, Chloroform.

Amid $C_7H_5O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid durch Erwärmen mit Ammoniumcarbonat (Grohmann, *B.* **24**, 3809). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198°. Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton.

Nitril $C_7H_3O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 20 g 2-Brom-benzonitril in eine Lösung von 11 g Salpeter in konz. Schwefelsäure (Schöpff, *B.* **23**, 3439). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 117°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimierbar.

2-Brom-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-toluol durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure (1 Vol. Säure, D: 1,5 und 2,5 Vol. H_2O) auf 130—140° im Druckrohr (Scheufelen, *A.* **231**, 172). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 163—164°. Leicht löslich in Äther und in verdünntem Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Sublimiert von 155° an. — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in CO_2 und 3-Brom-anilin. — $AgC_7H_3O_4NBr$. Niederschlag. Krystallisiert aus heißem Wasser in feinen Nädelchen.

3-Brom-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 3-Brom-4-nitro-anilin durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es durch $^1/_2$-stündiges Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) (Claus, Scheulen, *J. pr.* [2] **43**, 202). — Nadeln. F: 197°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform usw., schwer in kaltem Wasser. — $NaC_7H_3O_4NBr$. Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_7H_3O_4NBr + 2H_2O$. Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_7H_3O_4NBr)_2$. Hellgrüne Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_3O_4NBr$. Niederschlag. — $Ba(C_7H_3O_4NBr)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Pb(C_7H_3O_4NBr)_2 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

Nitril $C_7H_3O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 104°; leicht löslich in Benzol (C., Sche., *J. pr.* [2] **43**, 202).

3.5-Dibrom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g 3.5-Dibrom-benzoesäure in 50—80 ccm erwärmte Salpetersäure (D: 1,53); man erwärmt 2 Stunden lang, kühlt dann ab und bindet die auskrystallisierte Säure an Baryt (Hübner, Hesemann, Köhler, *A.* **222**, 173). — Nadeln. F: 233—234°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Äther und in warmem Alkohol. Sublimiert unzersetzt. — $KC_7H_2O_4NBr_2$. Blättchen oder Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_7H_2O_4NBr_2$. Niederschlag. — $Ca(C_7H_2O_4NBr_2)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_7H_2O_4NBr_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4.5-Dibrom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-benzoesäure mit warmer rauchender Salpetersäure; man reinigt die Säure durch Darstellung ihres Natriumsalzes (Hübner, Angerstein, *A.* **158**, 13; H., Smith, *B.* **10**, 1706; *A.* **222**, 188). — Nadeln (aus Wasser). F: 162°. Teilweise unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in siedendem Wasser, noch leichter in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure und 2-Amino-benzoesäure. — Salze: H., S., *A.* **222**, 188. $NaC_7H_2O_4NBr_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Tafeln aus Wasser. In siedendem Wasser leicht löslich, in kaltem viel schwerer löslich. — $KC_7H_2O_4NBr_2$. Nadeln. In heißem Wasser leicht löslich. — $Mg(C_7H_2O_4NBr_2)_2$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_2O_4NBr_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich. — $Ba(C_7H_2O_4NBr_2)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_2O_4NBr_2)_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-benzoesäure $C_7HO_4NBr_4 = O_2N \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2.3.4.6-Tetrabrom-benzoesäure in mäßig erwärmte rauchende Salpetersäure (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1584). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 225°.

3-Jod-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 500. — *B.* Beim Erwärmen von 3-Jod-benzoesäure mit konzentriertester Salpetersäure, neben 5-Jod-2-nitro-benzoesäure und 3-Jod-4-nitro-benzoesäure (GROTHE, *J. pr.* [2] **18**, 325; vgl. CUNZE, HÜBNER, *A.* **135**, 111). Man trennt die Säuren durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze (G.). — Weiß. F: 235° (G.). Schwer löslich in Wasser, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure (G.). — Liefert bei der Reduktion 3-Jod-2-amino-benzoesäure (G.). — $NH_4C_7H_3O_4NI + H_2O$. Nadeln (G.). — $NaC_7H_3O_4NI + 3H_2O$. Nadeln (G.). — $Ca(C_7H_3O_4NI)_2 + 2H_2O$. Gelbe Blätter (G.). — $Sr(C_7H_3O_4NI)_2 + 4H_2O$. Weiße Nadeln (G.). — $Ba(C_7H_3O_4NI)_2 + 3H_2O$. Weiße Nadeln (G.).

Äthylester $C_9H_8O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid (GROTHE, *J. pr.* [2] **18**, 325). — F: 84°.

5-Jod-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 500. — *B.* siehe im Artikel 3-Jod-2-nitro-benzoesäure. — F: 174°; leicht löslich in Wasser, namentlich bei Gegenwart von Säure (GROTHE, *J. pr.* [2] **18**, 326). Liefert bei der Reduktion 5-Jod-2-amino-benzoesäure (G.). — $NH_4C_7H_3O_4NI + H_2O$. Gelbe, rektanguläre Tafeln (G.). — $LiC_7H_3O_4NI + H_2O$. Rötliche Nadeln (G.). — $NaC_7H_3O_4NI + 4H_2O$. Gelbe Tafeln (G.). — $KC_7H_3O_4NI + 3H_2O$. Gelbe Prismen (G.). — $Ca(C_7H_3O_4NI)_2$. Weiße Nadeln (G.). — $Sr(C_7H_3O_4NI)_2$. Rötliche Nadeln (G.). — $Ba(C_7H_3O_4NI)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Nadeln (G.).

Äthylester $C_9H_8O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Tafeln. F: 64°; sehr wenig löslich in Alkohol, selbst in der Wärme, leichter löslich in Äther (GROTHE, *J. pr.* [2] **18**, 326).

4-Jod-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Jod-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, GLASSNER, *B.* **8**, 562). — F: 210° (H., G.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol (H., G.). Liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure 4-Jodoso-3-nitro-benzoesäure (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **26**, 1368). — $NaC_7H_3O_4NI + H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich (H., G.). — $KC_7H_3O_4NI + H_2O$. Sechsseitige Säulen. Sehr leicht löslich (H., G.). — $Ca(C_7H_3O_4NI)_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln (H., G.).

4-Jodoso-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_5NI = O_2N \cdot C_6H_3(IO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Jod-3-nitro-benzoesäure beim Kochen mit rauchender Salpetersäure (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **26**, 1368). — *Darst.* Man kocht je 0,5 g 4-Jod-benzoesäure so lange mit 2 ccm rauchender Salpetersäure, bis die Lösung hellgelb wird, und gießt dann in 40 ccm Eiswasser; die gefällte Säure wird mit Alkohol ausgekocht und dann mit Äther gewaschen (ALLEN, *B.* **26**, 1739). — Goldgelb; amorph. Schmilzt bei 190—205° nach vorhergehendem Sintern unter Zersetzung (A.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (A.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat und verd. Schwefelsäure die — nicht näher untersuchte — 4-Jodo-3-nitro-benzoesäure (A.). Scheidet aus KI schon in der Kälte Jod aus und liefert 4-Jod-3-nitro-benzoesäure (A.). Beim Kochen mit 3-Mol.-Gew. Natron entstehen $NaIO_3$, 4-Jod-3-nitro-benzoesäure und 3-Nitro-benzoesäure (A.). Mit Alkohol + HCl entsteht 4-Jod-3-nitro-benzoesäure-ester (A.). — $HO \cdot CuC_7H_3O_5NI$. *B.* Durch Fällung der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Kupfervitriol (A.). Grüner Niederschlag. — $AgC_7H_3O_5NI$. Gelber Niederschlag. In viel heißem Wasser löslich (A.). — $Ba(C_7H_3O_5NI)_2$. Gelber, amorpher Niederschlag. In heißem Wasser löslich (A.). — $Pb(C_7H_3O_5NI)_2$. Gelber Niederschlag (A.).

4-Jod-3-nitro-benzoesäure-äthylester $C_9H_8O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Jod-3-nitro-benzoesäure mit Alkohol + HCl (ALLEN, *B.* **26**, 1742). Aus 4-Jodoso-3-nitro-benzoesäure mit Alkohol + HCl (A.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 88—89,5°.

5-Jod-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure durch Diazotieren, Behandeln der Diazoverbindung mit KI und Erwärmen des Reaktionsgemisches (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 503). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser; unlöslich in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure.

2-Jod-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Jod-4-nitro-toluol mit Salpetersäure (D: 1,28) im Druckrohr auf 110—115° (WILLGERODT, GARTNER, *B.* **41**, 2816). — Schwachgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 142°. Leicht löslich in fast allen organischen Mitteln und in heißem Wasser, etwas weniger löslich in kaltem Wasser.

Ziemlich starke Säure. — Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 2-Jodoso-4-nitro-benzoesäure. — $AgC_7H_3O_4NI$. Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich an der Luft. — $Ba(C_7H_3O_4NI)_2 + H_2O$.

2-Jodoso-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_5NI = O_2N \cdot C_6H_3(IO) \cdot CO_2H$ und salzsaures Salz $O_2N \cdot C_6H_3(ICl_2) \cdot CO_2H$. *B.* 2-Jodoso-4-nitro-benzoesäure entsteht aus 2-Jod-4-nitro-benzoesäure beim Kochen mit rauchender Salpetersäure (Willgerodt, Gartner, *B.* **41**, 2820). Das salzsaure Salz bildet sich beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 2-Jod-4-nitro-benzoesäure in Chloroform; man zersetzt es durch Erwärmen mit 10%iger Natronlauge (W., G.). — Nadeln (aus Wasser). Der Schmelzpunkt wechselt je nach der Darstellung und schwankt zwischen 190° und 201°. Schwer löslich in Eisessig, in fast allen anderen Solvenzien unlöslich; löslich in wäßr. Alkalien und Sodalösung mit hellgelber Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Beim Erwärmen der Lösung in H_2SO_4 erfolgt Zersetzung unter Jodabscheidung. Wird durch Permanganat in saurer Lösung, sowie beim Kochen mit Natriumhypochloritlösung und Eisessig zu 2-Jodo-4-nitro-benzoesäure oxydiert. Liefert beim Kochen mit Natronlauge und etwas Alkohol Jodsäure, 2-Jod-4-nitro-benzoesäure und 4-Nitro-benzoesäure. Wird durch Kochen mit Ameisensäure nicht verändert; bei Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht 2-Jod-4-nitro-benzoesäure. Gibt, mit Anilin und Eisessig erwärmt, eine rote Lösung, die bei Zusatz von Wasser grün fluoresziert. — $NaC_7H_3O_5NI$. Braune Blättchen. — $Cu(C_7H_3O_5NI)_2$. Hellgrüner amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich. — $AgC_7H_3O_5NI$. Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Jodabscheidung. — $Ba(C_7H_3O_5NI)_2$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). — $Pb(C_7H_3O_5NI)_2$. Gelbliches Pulver. — Salzsaures Salz, 5-Nitro-2-carboxy-phenyljodidchlorid $O_2N \cdot C_6H_3(ICl_2) \cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in organischen Solvenzien.

2-Jodo-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_6NI = O_2N \cdot C_6H_3(IO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der 2-Jodoso-4-nitro-benzoesäure mit $KMnO_4$ in verd. Schwefelsäure oder durch Kochen mit Natriumhypochloritlösung und Eisessig (W., G., *B.* **41**, 2823). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 205° unter schwachem Knall. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol, Benzol, Äther. — Beim Einleiten von HCl in die methylalkoh. Suspension erhält man den Methylester der 2-Jodoso-4-nitro-benzoesäure. — $AgC_7H_3O_6NI$. Nädelchen (aus Wasser). Explodiert heftig beim Erhitzen. — $Pb(C_7H_3O_6NI)_2$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich.

2-Jod-4-nitro-benzoesäure-methylester $C_8H_6O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-benzoesäure durch Kochen mit Methylalkohol, der 4% HCl enthält (W., G. *B.* **41**, 2817). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°.

2-Jodoso-4-nitro-benzoesäure-methylester $C_8H_6O_5NI = O_2N \cdot C_6H_3(IO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ und salzsaures Salz $O_2N \cdot C_6H_3(ICl_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* 2-Jodoso-4-nitro-benzoesäure-methylester entsteht beim Einleiten von HCl in die Suspension von 2-Jodo-4-nitro-benzoesäure in kaltem Methylalkohol (W., G., *B.* **41**, 2823). — Nädelchen (aus Wasser). F: 180—181°. — Salzsaures Salz, 5-Nitro-2-carbomethoxy-phenyljodidchlorid $O_2N \cdot C_6H_3(ICl_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Jod-4-nitro-benzoesäure-methylester in Chloroform und wenig Ligroin (W., G., *B.* **41**, 2822). Krystalle. Gibt mit kalter Natronlauge 2-Jodoso-4-nitro-benzoesäure.

2-Jod-4-nitro-benzoesäure-äthylester $C_9H_8O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-benzoesäure mit Alkohol + etwas konz. Schwefelsäure (W., G., *B.* **41**, 2817). — Säulen. F: 44°.

2-Jod-4-nitro-benzoylchlorid $C_7H_3O_3NClI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-benzoesäure und PCl_5 (W., G., *B.* **41**, 2818). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Besitzt keinen stechenden Geruch. Kp_{13}: 196°. — Wird langsam durch kaltes, schneller durch heißes Wasser zersetzt.

2-Jod-4-nitro-benzamid $C_7H_5O_3N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-benzoylchlorid und Ammoncarbonat (W., G., *B.* **41**, 2818). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 205°.

3-Jod-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Wheeler, Liddle, *Am.* **42**, 500. — *B.* siehe im Artikel 3-Jod-2-nitro-benzoesäure. — Gelb. F: 192°; leicht löslich in Wasser (Grothe, *J. pr.* [2] **18**, 326). — $NaC_7H_3O_4NI + H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich (G.). — $Ca(C_7H_3O_4NI)_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen (G.). — $Sr(C_7H_3O_4NI)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (G.). — $Ba(C_7H_3O_4NI)_2 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen (G.).

2-Jod-x-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen von 2-Jod-benzoesäure mit einem Gemisch aus 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 170—175° (Gümbel, *B.* **26**, 2474). — Nadeln (aus Wasser). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Jodoso-x-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_5NI = O_2N\cdot C_6H_3(IO)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 2-Jod-benzoesäure mit einem Gemisch aus 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130—140° (GÜMBEL, *B.* **26**, 2474). Aus 2-Jod-x-nitro-benzoesäure (s. o.) und $KMnO_4$ (G.). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 194—196°. — Wird von KI glatt in 2-Jod-x-nitro-benzoesäure übergeführt.

2-Jod-x-nitro-benzoesäure-methylester $C_8H_6O_4NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von 2-Jod-benzoesäure-methylester mit Salpetersäure (D: 1,51), neben 2-Jod-benzoesäure (REVERDIN, *B.* **30**, 3002). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methylalkohol) oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 123°.

4-Jod-x-nitro-benzoesäure-methylester $C_8H_6O_4NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,51) auf 4-Jod-benzoesäure-methylester, neben 4-Jod-benzoesäure (REVERDIN, *B.* **30**, 3002). — Gelbe Täfelchen (aus Methylalkohol oder Benzol + Ligroin). F: 103,5°.

2-Nitroso-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. des Lichtes auf eine Benzollösung von 2.4-Dinitro-benzaldehyd (FRIEDLÄNDER, COHN, *B.* **35**, 1267; *M.* **23**, 561). — Schwach grünlichgelb gefärbte Blättchen (aus Essigester). Schmilzt oberhalb 300°. Wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit grasgrüner Farbe aufgenommen. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Methylester $C_8H_6O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer alkal. Lösung von 2-Nitroso-4-nitro-benzoesäure mit Dimethylsulfat (F., C., *B.* **35**, 1267; *M.* **23**, 562). — Gelbe Nadeln (aus verd. Eisessig). Schmilzt bei 137—138° zu einer grünen Flüssigkeit.

2.3-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dinitro-toluol und Salpetersäure im geschlossenen Rohre bei 140—150° (GRELL, *B.* **28**, 2564). Beim Kochen von 2.3-Dinitro-toluol mit Salpetersäure ($D^{?}$: 1,5) (SIRKS, *R.* **27**, 221). — Kryställchen. F: 201° (G.); Erstarrungspunkt: 204,1° (korr.) (S.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigsäure, sehr wenig in Benzol (G.). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,44\times 10^{-2}$, bei 40° $1,38\times 10^{-2}$ (S.). Molekulare Leitfähigkeit in wäßr. u. alkoh. Lösung: S. — Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylalkohol in Gegenwart von HCl: S. — $Ba(C_7H_3O_6N_2)_2 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser (G.).

Äthylester $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3-Dinitro-benzoesäure durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (SIRKS, *R.* **27**, 223). — Erstarrungspunkt: 88,4° (korr.). D^{111}: 1,2825.

2.4-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-toluol bei zweiwöchigem Digerieren mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei 100° (TIEMANN, JUDSON, *B.* **3**, 223), durch Oxydation mit Permanganatlösung bei 90—95° (HAEUSSERMANN, *Z. Ang.* **4**, 661 Anm.), mit Permanganat in verd. Schwefelsäure bei 75° (SIRKS, *R.* **27**, 216), durch elektrolytische Oxydation (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2711). Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd in essigsaurer Lösung durch Kochen mit Silberacetat oder Silbernitrat (FRIEDLÄNDER, COHN, *M.* **23**, 560). Entsteht neben 2.5-Dinitro-benzoesäure, 2.6-Dinitro-benzoesäure und 2.4.6-Trinitro-resorcin beim Behandeln von 2-Nitro-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS, *B.* **7**, 1225). Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (HÜBNER, STROMEYER, *B.* **13**, 461; *A.* **222**, 79), neben 3.4-Dinitro-benzoesäure (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* **13**, 815). — *Darst.* Man löst *100* g 2.4-Dinitro-toluol in *600* ccm konz. Schwefelsäure bei 45—50° und gibt allmählich 100 g Chromsäure bei einer 60° nicht übersteigenden Temp. hinzu (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] **76**, 287). — Nadeln, Tafeln oder Prismen (beim langsamen Verdunsten aus Wasser). F: 179° (GR.; HÜ., ST.; T., J.; CU., B.), 180° (HAEU.), 181° (CL., HAL.), 182—183° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 239, 257). Erstarrungspunkt: 180,9° (korr.) (SI.). Schmilzt unter kochendem Wasser (GR.; CU., B.). Sublimationsgeschwindigkeit: KE. 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 1,849 Tle. Säure (CL., HAL.). 1 Tl. löst sich bei 30° in 140 Tln. Benzol (HAEU.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol, heißem Wasser (HÜ., ST.), schwer in kaltem Wasser, Alkohol (CU., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,85\times 10^{-2}$, bei 40°: $3,20\times 10^{-2}$ (SI.). Molekulare Leitfähigkeit in wäßr. und alkoh. Lösung: SI. Bindet (bei anfänglicher Kühlung mit Eiswasser) träge 2 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009). — Liefert mit Natriumamalgam eine amorphe Verbindung $(C_7H_4O_3N_2)_x$ (MICHLER, *A.* **175**, 160). Gibt beim Kochen ihrer absol.-alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (CU., B.). Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in CO_2 und m-Phenylendiamin (GR.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 324, mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff: KAILAN, *M.* **28**, 572. — Schmeckt bitter (HÜ., ST.). —

$Mg(C_7H_3O_6N_2)_2 + 9H_2O$. Krystalle. Leicht löslich (Hü., St.). — $Ca(C_7H_3O_6N_2)_2 + 2^1/_2H_2O$ (?). Nadeln (Hü., St.). Sehr leicht löslich (Hü., St.). Enthält $2H_2O$ (Cl., Hal.). — $Ba(C_7H_3O_6N_2)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (Gr.; Hü., St.).

Methylester $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoesäure und Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Haeussermann, Teichmann, *J. pr.* [2] **52**, 428 Anm.). — F: 70°.

Äthylester $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 50 g 2.4-Dinitro-benzoesäure in 150 ccm Alkohol durch Sättigen mit Chlorwasserstoff und 5—6-stdg. Kochen oder durch Kochen von 2.4-dinitro-benzoesaurem Silber mit Äthyljodid (Curtius, Bollenbach, *J. pr.* [2] **76**, 290). — Nadeln (aus Alkohol). F: 41° (Haeussermann, Teichmann, *J. pr.* [2] **52**, 428 Anm.; Cu., B.). Erstarrungspunkt: 40,2° (korr.) (Sirks, *R.* **27**, 223). D^{111}: 1,2858 (Si.). — Gibt man Hydrazinhydrat zu einer alkoh. Lösung des Esters, so erhält man 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester und N.N'-Bis-[2-nitro-4-amino-benzoyl]-hydrazin; trägt man dagegen die wäßr. alkoh. Lösung des Esters in eine ebensolche von überschüssigem Hydrazinhydrat ein, so entsteht nur der 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-ester (Cu., B.).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus dem Chlorid der 2.4-Dinitro-benzoesäure und l-Menthol (Bd. VI, S. 28) bei 140° (Cohen, Armes, *Soc.* **89**, 1480). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69—71°. $[\alpha]_D^{20}$: —134,84° (in Benzol; c = 15,57).

Chlorid $C_7H_3O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoesäure und PCl_5 auf dem Wasserbad (C., A., *Soc.* **89**, 1480). — Nadeln (aus Petroläther). F: 42—46°.

Amid $C_7H_5O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzonitril beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. Wasser) (Friedländer, Cohn, *M.* **23**, 560). — Schwach grünliche Nadeln (aus heißem Wasser). F: 203—204°. — Wird in heißer 50%iger Schwefelsäure durch $NaNO_2$ leicht in 2.4-Dinitro-benzoesäure übergeführt.

Nitril $C_7H_3O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen des 2.4-Dinitro-benzaldoxims mit Essigsäureanhydrid (Cohn, Friedländer, *B.* **35**, 1267; *M.* **23**, 559). — Braungelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Eisessig. — Liefert durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. Wasser) 2.4-Dinitro benzamid.

2.5-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dinitro-toluol mit Salpetersäure im Druckrohr auf 145°; zur Reinigung wird das Bariumsalz dargestellt (Grell, *B.* **28**, 2565). Beim Kochen von 2.5-Dinitro-toluol mit Salpetersäure (D: 1,45) (Sirks, *R.* **27**, 222). Beim Behandeln von 2-Nitro-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure, neben 2.4-Dinitro-benzoesäure, 2.6-Dinitro-benzoesäure und 2.4.6-Trinitro-resorcin (Griess, *B.* **7**, 1225). — Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (Grünling; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 483). F: 177° (Griess; Si.). Erstarrungspunkt: 179,0° (korr.) (Si.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht in kaltem Alkohol, Äther (Griess). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,64 \times 10^{-2}$, bei 40°: $2,16 \times 10^{-2}$ (Si.). Molekulare Leitfähigkeit in wäßr. und alkoh. Lösung: Si. — Wird von Zinn und Salzsäure zu 2.5-Diamino-benzoesäure reduziert (Griess). Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylalkohol + HCl: Si. — Silbersalz. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (Haeussermann, Teichmann, *J. pr.* [2] **52**, 428 Anm.). — $Ba(C_7H_3O_6N_2)_2 + 4H_2O$. Blättchen. In heißem Wasser schwer löslich, sehr schwer in kaltem (Griess).

Methylester $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dinitro-benzoesäure und Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Haeussermann, Teichmann, *J. pr.* [2] **52**, 428 Anm.). F: 94,5°.

Äthylester $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.5-Dinitro-benzoesäure beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (Sirks, *R.* **27**, 223). Aus 2.5-dinitro-benzoesaurem Silber und Äthyljodid (Haeussermann, Teichmann, *J. pr.* [2] **52**, 428 Anm.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69,5—70° (H., T.). Erstarrungspunkt: 68,8° (korr.) (Si.). D^{111}: 1,2859 (Si.).

2.6-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-toluol durch Erhitzen mit 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) + 1 Tl. Wasser im Druckrohr auf 125—130° (Cohen, Armes, *Soc.* **89**, 1480) oder mit konz. Salpetersäure (D: 1,40) auf 150° (V. Meyer, Sudborough, *B.* **27**, 3148; Michael, Oechslin, *B.* **42**, 330), durch Oxydation mit Permanganatlösung allein (Haeussermann, *Z. Ang.* **4**, 661 Anm.) oder mit Permanganatlösung in verd. Schwefelsäure bei 75° (Sirks, *R.* **27**, 217). Entsteht beim Nitrieren von 2-Nitro-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure, neben 2.4-Dinitro-benzoesäure, 2.5-Dinitro-benzoesäure und 2.4.6-Trinitro-resorcin (Griess, *B.* **7**, 1225). Das Nitril entsteht aus 2.6-Dinitro-anilin durch Diazotierung in Salzsäure und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumkupfercyanür; man verseift das Nitril mit Kalilauge (Claus, Wallbaum, *J. pr.* [2] **56**, 67 Anm.). — Nadeln (aus Wasser). F: 202° (Gr.), 201—203° (Co., Ar.). Erstarrungspunkt: 206,4° (korr.) (Si.). In kochendem Wasser reichlich löslich (Gr.). Kryoskopisches Verhalten

in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 373. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,15\times10^{-2}$, bei 40°: $7,57\times10^{-2}$ (SI.). Molekulare Leitfähigkeit in wäßr. und alkoh. Lösung: SI. — Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und m-Dinitro-benzol (GR.). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entstehen sofort CO_2 und m-Phenylendiamin (GR.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 135° in m-Dinitro-benzol und CO_2 (MI., OE.). Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff keinen Ester (V. M., SU.). — Schmeckt intensiv bitter (GR.). — $Ba(C_7H_3O_6N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; bildet oberhalb 130° m-Dinitro-benzol (GR.).

Methylester $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzoylchlorid beim Erhitzen mit Methylalkohol (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 599). — Platten (aus Alkohol). F: 147°. Unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Alkohol.

Äthylester $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.6-dinitro-benzoesaurem Silber und Äthyljodid in siedendem Benzol (SIRKS, *R.* **27**, 223). — Krystalle (aus Alkohol). Erstarrungspunkt: 74,7° (korr.), D^{111}: 1,2923.

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzoylchlorid und l-Menthol bei 160° (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 1481). — Prismen (aus Alkohol). F: 121—123°. $[\alpha]_D^{20}$: —183,4° (in Benzol; c = 14,104).

Chlorid $C_7H_3O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot COCl$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzoesäure und PCl_5 (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 599; COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 1481). — Gelbliche Platten (aus Äther). F: 98° (S.), 96—98° (C., A.).

Nitril $C_7H_3O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CN$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-anilin durch Diazotierung in Salzsäure und Umsetzung der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumkupfercyanür-Lösung (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 67 Anm.). — Nadeln. F: 58°. Mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. — Wird durch 50%ige Kalilauge zur Säure verseift.

3.4-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Dinitro-toluol mit Salpetersäure (D: 1,5) auf 140° oder beim Kochen mit Chromsäuremischung (HAEUSSERMANN, GRELL, *B.* **27**, 2209). Beim Kochen von 3.4-Dinitro-toluol mit Salpetersäure (D: 1,5) (SIRKS, *R.* **27**, 221). Durch Oxydation von 2.3.7-Trinitro-fluorenon (Bd. VII, S. 471) mit Permanganat in verd. Schwefelsäure (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3761). Entsteht neben 2.4-Dinitro-benzoesäure beim Erhitzen von 4-Nitro-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) im Druckrohr; die 3.4-Dinitro-benzoesäure ist in Wasser weniger löslich als die 2.4-Dinitro-benzoesäure (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* **13**, 815). — Nadeln. F: 161° (CL., HAL.), 163—164° (HAE., GR.), 165° (SCHM., B.). Erstarrungspunkt: 163,3° (korr.) (SI.). Schmilzt beim Erhitzen unter Wasser (CL., HAL.). Sublimierbar (CL., HAL.). 100 Tle. Wasser von 25° lösen 0,673 Tle. Säure; leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (CL., HAL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,63\times10^{-3}$, bei 40°: $1,71\times10^{-3}$ (SI.). Molekulare Leitfähigkeit in wäßr. und alkoh. Lösung: SI. — Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylalkohol und HCl: SI. — Schmeckt intensiv bitter (CL., HAL.). — $Ca(C_7H_3O_6N_2)_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (CL., HAL.). — $Ba(C_7H_3O_6N_2)_2 + 4H_2O$. Krystalle (CL., HAL.).

Äthylester $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Dinitrobenzoesäure mit Alkohol in Gegenwart von HCl (SIRKS, *R.* **27**, 223). — Erstarrungspunkt: 71,0° (korr.). D^{111}: 1,2791.

3.5-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3.5-Dinitro-toluol mit Chromsäuregemisch (STAEDEL, *A.* **217**, 194) oder mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 150° (HÜBNER, *A.* **222**, 75). Aus 1.5-Dinitro-naphthalin neben anderen Produkten beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) auf 150° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **202**, 220). Beim Behandeln von Benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *J.* **1847/48**, 533; vgl. VOIT, *A.* **99**, 104; MURETOW, *Z.* **1870**, 641; GRIESS, *A.* **154**, 326 Anm. 2; MICHLER, *A.* **175**, 152; HÜ., *A.* **222**, 73; SHUKOW, *B.* **28**, 1800). Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (TIEMANN, JUDSON, *B.* **3**, 224; MU.). — *Darst.* Man löst 50 g Benzoesäure unter Erwärmen in 500 g konz. Schwefelsäure, fügt dann unter Abkühlung allmählich rauchende Salpetersäure (1/3 vom Vol. der Schwefelsäure) hinzu, erhitzt 8—10 Stdn. auf dem Wasserbade, hierauf 1—2 Stdn. auf dem Sandbade, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, und gießt endlich in 4,5 Liter Eiswasser (SH.). Man trägt 20 g Benzoesäure in 20 g Salpetersäure (D: 1,52) ein, fügt 100 g konz. Schwefelsäure hinzu, erhitzt 12 Stunden auf dem Wasserbad und gießt nach dem Erkalten in Eiswasser; mit dem erhaltenen Produkt verfährt man nochmals genau wie oben; beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man 19 g 3.5-Dinitro-benzoesäure (SIRKS, *R.* **27**, 215). — Krystallisiert beim Verdunsten der wäßr. Lösung in charakteristischen Trapezformen (HOLLEMAN, *R.* **18**, 279). Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HENNIGES, *J.* **1882**, 902; *Z. Kr.* **7**, 523; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 485).

F: 202° (TIE., JUD.), 204° (MICH.), 204—205° (MU.; HÜ.). Erstarrungspunkt: 206,8° (korr.) (SI.). Ist sublimierbar (STAE.). Löslich in 53 Tln. kochendem Wasser (MU.). Bei 25° enthält 1 l der gesättigten wäßr. Lösung 0,0062 Mol.-Gew. Säure (PHILIP, GARNER, *Soc.* **95**, 1468). Sehr löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Äther, CS_2 und Benzol (HÜ.). In verd. Salpetersäure löslicher als in Wasser (MU.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 373. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,63\times10^{-3}$ (SI.), $1,62\times10^{-3}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 387), bei 40°: $1,77\times10^{-3}$ (SI.). Molekulare Leitfähigkeit in wäßr. und alkoh. Lösung: SI. Bindet bei gewöhnlicher Temp. 1 Mol. NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009). Farbenerscheinungen beim Lösen von 3.5-Dinitro-benzoesäure in Alkalien: V. MEYER, *B.* **27**, 3159; vgl. SH. — Bei eintägigem Stehen der Lösung in Natronlauge entstehen 5.5'-Dinitro-azoxybenzoesäure (Syst. No. 2214) und eine kleine Menge symm. Hexaoxy-azoxybenzoesäure (Syst. No. 2214) (SH.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht eine amorphe Verbindung $(C_7H_4O_3N_2)_x$, welche durch Zinn und Salzsäure zu 3.5-Diamino-benzoesäure reduziert werden kann (MICHLER, *A.* **175**, 153). Bei der Reduktion von 3.5-Dinitro-benzoesäure mit Schwefelammonium entsteht zunächst 5-Nitro-3-amino-benzoesäure (HÜ.), dann 3.5-Diamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (VOIT; GR.). Bei 2—3-tägigem Kochen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in wenig absol. Alkohol entsteht 5-Nitro-3-amino-benzoesäure (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 255). Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert 3.5-Diamino-benzoesäure (GERDEMANN, *Z.* **1865**, 51). Geschwindigkeit der Veresterung von 3.5-Dinitro-benzoesäure mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 324, mit Äthylalkohol + HCl: KAILAN, *M.* **28**, 575; *Z. El. Ch.* **15**, 107, 502; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 9, 307; SI. — Mikrochemischer Nachweis: HOLLEMAN, *R.* **18**, 279). — Hydrazinsalz $N_2H_4+C_7H_4O_6N_2$. *B.* Aus der Säure und Hydrazinhydrat in Alkohol beim Kochen (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 254). Fast farblose Krystalle. F: 168°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $NaC_7H_3O_6N_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Trigonal (HENNIGES, *J.* **1882**, 902; *Z. Kr.* **7**, 525; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 486). Ziemlich leicht löslich in Wasser (HÜ.). — $KC_7H_3O_6N_2$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BERTRAM, *J.* **1882**, 368; *Z. Kr.* **9**, 306; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 486). Leicht löslich (HÜ.). — $AgC_7H_3O_6N_2$. Nadeln (aus Wasser) (MU.). — $Mg(C_7H_3O_6N_2)_2+8H_2O$. Tafeln. Leicht löslich (HÜ.). — $Ca(C_7H_3O_6N_2)_2+H_2O$. Nadeln. Leicht löslich (HÜ.). — $Ba(C_7H_3O_6N_2)_2+H_2O$ (HÜ.). Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (HÜ.). — $Ba(C_7H_3O_6N_2)_2+5H_2O$. Warzen (MU.). — $Pb(C_7H_3O_6N_2)_2+H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (HÜ.). — $Mn(C_7H_3O_6N_2)_2+2H_2O$. Nadeln (HÜ.).

Methylester $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure, Methylalkohol und HCl (HERBE, *B.* **28**, 596). Aus 3.5-Dinitro-benzazid beim Kochen mit Methylalkohol (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 248). — Nadeln (aus Wasser). F: 112° (H.), 109° (C., R.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser (H.).

Äthylester $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-dinitro-benzoesaurem Silber und Äthyljodid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **202**, 223). Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure und alkoh. Salzsäure (HÜBNER, *A.* **222**, 79; SIRKS, *R.* **27**, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (B., K.,) 94° (HÜ.). Erstarrungspunkt: 92,9° (korr.) (SI.). D^{111}: 1,295 (SI.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (VOIT, *A.* **99**, 105). 100 Tle. 90%iger Alkohol lösen bei 13° 0,592 Tle. Ester (B., K.). — Liefert beim Kochen mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat in absol. alkoh. Lösung 3.5-Dinitro-benzhydrazid; bei länger andauerndem Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in wenig absol. Alkohol entsteht 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid neben N.N'-Bis-[3.5-dinitro-benzoyl]-hydrazin (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 238).

[l-Menthyl]-ester $C_{17}H_{22}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und l-Menthol bei 100—110° (COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 1481). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. $[\alpha]_D^{20}$: —70,08° (in Benzol; c = 9,612).

Chlorid $C_7H_3O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot COCl$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure und PCl_5 (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **65**, 291; **69**, 455; COHEN, ARMES, *Soc.* **89**, 1481). — Nadeln (aus Benzol). F: 66—68° (C., A.), 74° (B., H.). Kp_{10-12}: 196° (B., H.).

Amid $C_7H_5O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester und alkoh. Ammoniak (VOIT, *A.* **99**, 105). Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Ammoniak (MURETOW, *Z.* **1870**, 641). — Blättchen (aus Wasser), F: 183° (V.), 177° (M.). Wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem Wasser (V.). — Gibt mit Schwefelammonium 3.5-Diamino-benzamid (M.).

Hydrazid, 3.5-Dinitro-benzoylhydrazin $C_7H_6O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man kocht 10 g 3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester in 100 ccm absol. Alkohol 8—12 Stdn. mit 3 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 243). — Gelbe prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin; leicht löslich in Alkalien, schwer in Säuren. — Reduziert in der Wärme

FEHLINGsche Lösung und ammoniakal. Silbernitratlösung. — $NaC_7H_5O_5N_4$. Braune Krystalle. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Verknistert beim Erhitzen.

Isopropyliden-3.5-dinitro-benzhydrazid, Aceton-[3.5-dinitro-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzhydrazid in heißem Wasser und Aceton (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 245). — Gelblich weiße Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 213,5°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol.

Benzal-3.5-dinitro-benzhydrazid, Benzaldehyd-[3.5-dinitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer heißen wäßr. Lösung von 3.5-Dinitro-benzhydrazid mit Benzaldehyd (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 245). — Schwach bräunliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 262°. Unlöslich in Wasser, Äther, schwer löslich in heißem absol. Alkohol.

N-Acetyl-N'-[3.5-dinitro-benzoyl]-hydrazin $C_9H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzhydrazid beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 246). — Gelblichweiße Nädelchen (aus Wasser). F: 201,5°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N'-Bis-[3.5-dinitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_8O_{10}N_6 = [(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Aus 2 g 3.5-Dinitro-benzoylhydrazin beim Kochen mit 0,5 g Jod in Alkohol (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 251). Bei 24-stdg. Kochen von 10 g 3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester in 30 ccm Alkohol mit 15 g Hydrazinhydrat, neben 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid (C., R.). — Gelber pulvriger Niederschlag. F: 276°. Unlöslich in Wasser, Äther, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig; leicht in Alkalien, unlöslich in Säuren außer in konz. Schwefelsäure. — Liefert mit alkoh. Salzsäure im Druckrohr bei 100° 1.3-Dinitro-benzol und Hydrazin. — $Na_2C_{14}H_6O_{10}N_6$. Brauner krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Verknistert beim Erhitzen.

3.5-Dinitro-benzazid $C_7H_3O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus 5 g 3.5-Dinitro-benzhydrazid in verd. Eisessig mit 5 g $NaNO_2$ (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 246). — Krystallinischer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Alkali 3.5-Dinitro-benzoesäure und Stickstoffwasserstoffsäure, mit Methylalkohol 3.5-Dinitro-benzoesäure-methylester und Stickstoffwasserstoffsäure, mit Äthylalkohol aber N-[3.5-Dinitro-phenyl]-urethan.

2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlorbenzoesäure durch konz. Schwefelsäure und KNO_3 bei ca. 100° (KALLE & Co., D. R. P. 106510; *Frdl.* **5**, 147; *C.* **1900** I, 742; P. COHN, *M.* **22**, 386). Aus 20 g 2-Chlor-benzoesäure mit 100 ccm Schwefelsäure (D: 1,82) und 30 ccm rauchender Salpetersäure (D: 1,5) bei 130—140° (PURGOTTI, CONTARDI, *G.* **32** I, 527). Aus 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure durch KNO_3 und konz. Schwefelsäure bei 170° (HOLLEMAN, *R.* **20**, 235). Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit KNO_3 + konz. Schwefelsäure bei 90—100° (K. & Co.) oder 170° (H.) oder mit Salpeterschwefelsäure bei 130—140° (PU., CON.). Aus 3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure durch Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (PU., CON.). — *Darst.* Man gibt zu 15,6 g 2-Chlor-benzoesäure in 180 ccm konz. Schwefelsäure bei 40° 10 g KNO_3, steigert die Temp. auf 100—110°, gibt weitere 40 g KNO_3 hinzu und erhitzt schließlich auf 130° (ULLMANN, *A.* **366**, 82). — Nadeln (aus Wasser). F: 199—200° (K. & Co.; P. COHN), 199° (PU., CON.), 198,5° (korr.) (U.), 196° (Ho.). Kp: 240—241° (PU., CON.). Zersetzt sich bei 253°; explodiert beim Erhitzen großer Mengen; in 100 g Wasser lösen sich bei 11° 0,256 g Säure; ziemlich löslich in Essigester (PU., CON.). — Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 2-Chlor-3.5-diamino-benzoesäure (P. COHN, SCHIFFERES, *C.* **1902** I, 1293). Wird durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge in 3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure übergeführt (P. COHN). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° zunächst 3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure und bei weiterer Einw. unter CO_2-Abspaltung 2.4-Dinitro-phenol (PU., CON.). Beim Kochen mit überschüssiger NH_3-Lösung entsteht 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure (PU., CON.; P. COHN). Reagiert in analoger Weise mit primären und sekundären Aminen (PU., LUMINI, *G.* **33** II, 324; U.). Liefert beim Kochen mit methylalkoh. Natriummethylatlösung 3.5-Dinitro-2-methoxy-benzoesäure, beim Erhitzen mit Natriumphenolat 3.5-Dinitro-2-phenoxy-benzoesäure (U.). Gibt beim Kochen mit Monothiobrenzcatechin und alkoh. Natronlauge 4.6-Dinitro-2'-oxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1067) (MAUTHNER, *B.* **39**, 1342). Gibt durch Behandlung mit PCl_5 in siedendem Benzol und Einw. von $AlCl_3$ auf die Lösung 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon (U., BROIDO, *B.* **39**, 358). Liefert mit Pyridin die betainartige Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3051) (ZINCKE, *J. pr.* [2] **82**, 17). — $AgC_7H_2O_6N_2Cl$. Weiße Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (PU., CON., *G.* **32** I, 573).

CO—O
$O_2N\cdot$ ⟨ ⟩ —— NC_5H_5
NO_2

Methylester $C_8H_5O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei etwa zweistündigem Durchleiten von Chlorwasserstoff durch die stark abgekühlte methylalkoh. Lösung der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (PURGOTTI, CONTARDI, *G.* **32** I, 574). — Nadelförmige Krystalle. Riecht scharf (P., C.). F: 87° (P., C.). Schwer löslich in Äther, Benzol, kaltem Wasser, leicht in Methylalkohol (P., C.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure-dimethylester (ULLMANN, *A.* **366**, 88).

Äthylester $C_9H_7O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen des in überschüssigem Alkohol suspendierten Silbersalzes der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit Äthyljodid am Rückflußkühler (PURGOTTI, CONTARDI, *G.* **32** I, 574). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol. alkoh. Lösung der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (P. COHN, *M.* **22**, 388). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 54° (P. COHN; PU., CONT.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther (PU., CONT.) und Ligroin (P. COHN).

Nitril $C_7H_2O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CN$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure-nitril durch PCl_5 (BLANKSMA, *R.* **20**, 418). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 139°.

4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure durch Behandlung in konz. Salzsäure mit Natriumnitrit und Kupferchlorür (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 35). Beim Erhitzen von 4-Chlor-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (D: 1,5) auf 135—140° (MAUTHNER, *B.* **39**, 1341). — *Darst.* 10 g 4-Chlor-benzoesäure werden in 200 g konz. Schwefelsäure mit 33 g Salpeter bei 70—100° versetzt und dann bis 140° erhitzt (ULLMANN, *A.* **366**, 93). — Prismen (aus Benzol). F: 159° (J., I.; M.; U.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Methylalkohol, Eisessig, Essigester, mäßig in Äthylalkohol, Benzol, Chloroform, CS_2, fast unlöslich in Ligroin (J., I.). — Gibt durch Kochen mit PCl_5 in Benzol und Zusatz von Aluminiumchlorid zu der Lösung 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon (U.). Liefert mit methylalkoh. Natriummethylatlösung 3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoesäure (U.). Gibt beim Kochen mit Monothiobrenzcatechin und alkoh. Natronlauge die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 2854) (M.). Reagiert mit Methylamin unter Bildung von 3.5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure (U.). Liefert mit Benzolsulfinsäure und Natriumacetat in Alkohol 2.6-Dinitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1155).

Methylester $C_8H_5O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (ULLMANN, BIELECKI, *B.* **34**, 2183). Beim Kochen von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (U., *A.* **366**, 93). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 105° (U.). Sehr leicht löslich in kaltem Eisessig und Benzol und in siedendem Methylalkohol (U.). — Gibt, mit Kupferpulver in Nitrobenzol erhitzt, 2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester (U., B.).

Äthylester $C_9H_7O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit Alkohol + konz. Schwefelsäure (ULLMANN, *A.* **366**, 93). — F: 83°.

4-Brom-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Brom-3.5-dinitro-toluol mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure am Rückflußkühler (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 12). Kann auch — in sehr schlechter Ausbeute — aus 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure und $NaNO_2$ gewonnen werden (J., I., *Am.* **19**, 17). — Tafeln oder Prismen (aus verd. Schwefelsäure). F: 181°; sehr leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, Essigester, Aceton, leicht in Benzol, Eisessig, Chloroform, mäßig in CS_2, schwer in Wasser und kaltem Ligroin (J., I., *Am.* **19**, 14). — Gibt, mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt, 2.6-Dinitrophenol, 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure und eine bei 119° schmelzende Verbindung (vielleicht 4-Brom-1.3-dinitro-benzol) (J., I., *Am.* **19**, 36). Gibt mit überschüssiger Natronlauge 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure, mit überschüssigem Ammoniak 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (J., I., *Am.* **19**, 14). Reagiert analog mit Aminen (J., I., *Am.* **19**, 18). Mit Natriumäthylat entsteht eine purpurfarbene, krystallinische Verbindung, die sich nach 10 Minuten langem Stehen in ein Gemisch von Bromnatrium mit 3.5-Dinitro-4-äthoxy-benzoesäure bezw. deren unbeständiger, purpurfarbener Natriumäthylatverbindung zu zersetzen beginnt; bei längerem Stehen des Gemisches erhält man 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (J., I., *Am.* **19**, 199, 206, 213). Einwirkung auf Pyridin: J., I., *Am.* **19**, 30. — $NaC_7H_2O_6N_2Br + 4H_2O$. Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (J., I., *Am.* **19**, 14). — $AgC_7H_2O_6N_2Br$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sofort nach der Bereitung löslich in Wasser, später unlöslich (J., I., *Am.* **19**, 15).

Äthylester $C_9H_7O_6N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Säure (J., I., *Am.* **19**, 17). — Nadeln. F: 105°; leicht

löslich in Benzol (J., I., *Am.* **19**, 17). — Zerfällt bei der Krystallisation aus Alkohol allmählich in Alkohol und Säure; wird durch heiße Natronlauge oder heißes Ammoniak und heiße verd. Säuren leicht verseift (J., I., *Am.* **19**, 17). Alkoh. Lösung von Natriumäthylat gibt intensiv eosinrote Farbe, die allmählich in Purpurrot übergeht (J., I., *Am.* **19**, 199, 207).

6-Nitroso-2.4-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_2(NO)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umwandlung von 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd im Licht in Benzollösung (SACHS, EVERDING, *B.* **36**, 962). — Bräunlichgelb. Enthält 1 Mol. Krystallbenzol. F: 229° (Zers.).

2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_7H_3O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-wöchigem Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-toluol mit rauchender Salpetersäure im Druckrohr auf 100° (TIEMANN, JUDSON, *B.* **3**, 224). Durch Erwärmen von 2.4.6-Trinitro-toluol mit starker Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf 150—200° (Chem. Fabr. Griesheim, D. R. P. 77559; *Frdl.* **4**, 34; MONTAGNE, *R.* **21**, 380). Aus 2.4.6-Trinitro-toluol durch elektrolytische Oxydation (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2712). — *Darst.* Man oxydiert 2.4.6-Trinitro-toluol in konz. Schwefelsäure mit Chromsäure bei 40—50° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 127325; *C.* **1902** I, 149). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (FRIEDLÄNDER, *Z. Kr.* **1**, 623; *J.* **1877**, 742; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 487). Krystallisiert aus kaltem Aceton, welchem bei gewöhnlicher Temperatur überschüssiges Benzol zugefügt ist, mit Krystallbenzol, aus einem siedendem Gemisch von Benzol und Aceton dagegen benzolfrei (Mo.). Schmilzt bei 210° (Ch. F. Gr.; Mo.) unter Spaltung in CO_2 und 1.3.5-Trinitro-benzol (Ch. F. Gr., D. R. P. 77353; *Frdl.* **4**, 34). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 239, 257. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 373. Bindung von gasförmigem Ammoniak durch feste 2.4.6-Trinitro-benzoesäure: KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009. Gibt mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge eine farblose, mit 2 Mol.-Gew. eine tiefrote Flüssigkeit; letztere liefert mit Calciumchlorid einen hellroten, mit Bariumchlorid einen dunkelroten, mit Bleiacetat einen violetten, mit Silbernitrat einen fast schwarzen Niederschlag; in diesen Niederschlägen liegen „nitrosaure Salze" wie $Ba{<}_{O}^{O}{>}N(:O)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2ba$ vor; sie entstehen auch direkt aus der Säure durch überschüssige alkal. Erden (s. Bariumsalz) (HANTZSCH, KISSEL, *B.* **32**, 3143; vgl. V. MEYER, *B.* **29**, 849). — 2.4.6-Trinitro-benzoesäure spaltet sich beim Schmelzen, beim vorsichtigen Sublimieren, besonders glatt aber beim Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln in CO_2 und 1.3.5-Trinitro-benzol (Ch. F. Gr., D. R. P. 77353; *Frdl.* **4**, 34). Beim Erhitzen der Säure mit konz. Salzsäure auf 200° entstehen 1.3.5-Trichlor-benzol und CO_2 (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **15**, 87). Läßt sich durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern (V. ME., SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1581; V. ME., *B.* **28**, 1259; **29**, 838). Zur Einw. äther. Diazomethanlösung vgl. v. PECHMANN, *B.* **31**, 502. — $2\,KC_7H_2O_8N_3 + 2\,CH_3\cdot OK + CH_3\cdot OH$. Braunrote Krystalle (aus Methylalkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Methylalkohol (VAN LEENT, *R.* **15**, 89). — $AgC_7H_2O_8N_3$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (T., J.). — $Ba_3(C_7H_2O_9N_3)_2$. Tief braunrote Fällung. In Wasser äußerst schwer löslich (mit roter Farbe); explosiv (H., K.). — Trimethylaminsalz $C_3H_9N + C_7H_3O_8N_3$. Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 118° (Zers.); schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Wasser (LLOYD, SU., *Soc.* **75**, 585). — Tripropylaminsalz $C_9H_{21}N + C_7H_3O_8N_3$. Prismen (aus Benzol). F: 114° (Zers.) (LL., SU.).

Methylester $C_8H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trinitrobenzoylchlorid mit überschüssigem Methylalkohol (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 600). Bei der Einw. von Methyljodid auf 2.4.6-trinitro-benzoesaures Silber (SU.). Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von 2.4.6-trinitro-benzoesaurem Kalium mit 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat (WERNER, SEYBOLD, *B.* **37**, 3660). — Blättchen (aus Alkohol). F: 158° (W., SEY.), 157° (SU.). Schwer löslich (SU.).

Äthylester $C_9H_7O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthylalkohol auf 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid oder von Äthyljodid auf 2.4.6-trinitro-benzoesaures Silber (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 600). — Gelbe Platten. F: 155°. Wenig löslich in Alkohol, Äther.

Cetylester $C_{23}H_{35}O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalze der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure und Cetyljodid (V. MEYER, *B.* **29**, 1399). — Krystalle. F: 121—122°.

Anhydrid $C_{14}H_4O_{15}N_6 = [(O_2N)_3C_6H_2\cdot CO]_2O$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzoesäure und Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid, neben 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 600). — Nadeln. F: 270° (Zers.). Etwas löslich in Benzol.

Chlorid $C_7H_2O_7N_3Cl = (O_2N)_3C_6H_2\cdot COCl$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzoesäure und $PCl_5 + POCl_3$ (V. MEYER, *B.* **27**, 3154; MONTAGNE, *R.* **21**, 381), neben 2.4.6-Trinitro-benzoe-

säure-anhydrid (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 600). Aus 2.4.6-Trinitro-benzoesäure und PCl_5 (SU.). — Platten (aus Benzol). F: 158° (SU.), 163° (MO.). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (SU.). — Sehr beständig gegen siedendes Wasser (SU.; V. M.).

Amid $C_7H_4O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid und 5%igem wäßr. Ammoniak (MONTAGNE, *R.* **21**, 382). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther + Benzol). F: 264° (Zers.). — Wird durch wasserfreie HNO_3 in 2.4.6-Trinitro-benzoesäure übergeführt.

Methylamid $C_8H_6O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid und Methylamin (M., *R.* **21**, 383). — Krystalle (aus Aceton + Benzol + Petroläther). F: 285° (Zers.). — Liefert mit wasserfreier HNO_3 2.4.6-Trinitro-benzoesäure-methylnitramid.

Dimethylamid $C_9H_8O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid und Dimethylamin (M., *R.* **21**, 383). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. — Ist gegen wasserfreie HNO_3 beständig.

Methylnitramid $C_8H_5O_9N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzoesäure-methylamid und wasserfreier HNO_3 (M., *R.* **21**, 394). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 173° (M.). Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 281; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 530). D^{18}: ca. 1,500 (J.). — Wird durch NH_3 nicht angegriffen (M.). Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ergibt 2.4.6-Trinitro-benzoesäure-methylamid (M.).

g) Azido-Derivate.

2-Azido-benzoesäure, 2-Triazo-benzoesäure $C_7H_5O_2N_3 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Carboxy-benzol-diazoniumperbromid-(2) (Syst. No. 2201) und NH_3 (GRIESS, *Z.* **1867**, 165; BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1337). Durch Oxydation von 2-Azido-benzaldehyd (Bd. VII, S. 266) mit Kaliumpermanganat (B., D., *B.* **34**, 1337). Bei der Einw. siedender Natronlauge auf das Oxim des 2-Azido-benzaldehyds, neben anderen Verbindungen (B., D., *B.* **35**, 1890). — Nadeln (aus Wasser). F: 145° (G.), 145,5—146° (B., D., *B.* **35**, 1890). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, ziemlich löslich in heißem Ligroin und heißem Wasser (B., D., *B.* **34**, 1337). — Bei der Einw. von Natronlauge entstehen o-Azoxybenzoesäure und Anthranilsäure (B., D., *B.* **36**, 374).

Methylester $C_8H_7O_2N_3 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Hellgelbes Öl. Riecht wie der Methylester der 3-Azido-benzoesäure (s. u.), aber schwächer (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405).

Amid $C_7H_6ON_4 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. siedender Natronlauge auf das Oxim des 2-Azido-benzaldehyds, neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **35**, 1889). Aus der Säure durch sukzessive Einw. von PCl_5 und von NH_3 (B., D.). — Nadeln (aus Wasser). F: 135,5—136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, heißem Wasser und heißem Benzol, ziemlich schwer in Äther.

3-Azido-benzoesäure, 3-Triazo-benzoesäure $C_7H_5O_2N_3 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Carboxy-benzol-diazoniumperbromid-(3) und Ammoniak (GRIESS, *Z.* **1867**, 164; BAMBERGER, DE WERRA, *B.* **35**, 3718; vgl. HOLLEMAN, *R.* **21**, 58). Beim Behandeln von 3-Hydrazino-benzoesäure mit salpetriger Säure oder mit Benzoldiazoniumnitrat (G., *B.* **9**, 1658). — Blättchen. F: 160° (G., *Z.* **1867**, 164), 159—160° (B., DE W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem (G., *Z.* **1867**, 164). — Liefert beim Kochen mit HCl 6-Chlor-3-amino-benzoesäure und 4-Chlor-3-amino-benzoesäure (G., *B.* **19**, 316; B., DE W.). — $AgC_7H_4O_2N_3$. Amorpher Niederschlag (G., *Z.* **1867**, 164).

Methylester $C_8H_7O_2N_3 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 3-Amino-benzoesäure-methylester durch Diazotieren und Behandeln des aus der Diazoverbindung erhaltenen Perbromids mit NH_3 (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405). — Hellgelbes Öl. Riecht schwächer und weniger angenehm als der 4-Azido-benzoesäure-methylester (s. u.).

Nitril $C_7H_4N_4 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 1-Cyan-benzol-diazoniumperbromid-(3) und wäßr. Ammoniak (GRIESS, *B.* **2**, 370). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 57°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol.

4-Azido-benzoesäure, 4-Triazo-benzoesäure $C_7H_5O_2N_3 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Carboxy-benzol-diazoniumnitrat-(4) durch Einw. von Brom und Behandlung des entstandenen 1-Carboxy-benzol-diazoniumperbromids-(4) mit Ammoniak (GRIESS, *A.* **135**, 121; *Z.* **1867**, 164). — Blättchen. F: 185° (G., *Z.* **1867**, 165).

Methylester $C_8H_7O_2N_3 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotieren von 4-Amino-benzoesäure-methylester und Behandeln des aus der Diazoverbindung erhaltenen Diazoniumperbromids mit NH_3 (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405). Man diazotiert 4-Amino-benzoesäure-methylester in salzsaurer Lösung und gibt die Diazoniumlösung zu einer wäßr. Lösung von

hydroxylamindisulfonsaurem Kalium (R., v. M.). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 39—40°. Mit Wasserdampf flüchtig. Riecht süßlich, nach Obst und nach Anis.

Nitril $C_7H_4N_4 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril durch Diazotieren und Behandeln des aus der Diazoverbindung erhaltenen Diazoniumperbromids mit Ammoniak (R., v. M., *B.* **33**, 3406).

3.5-Diazido-benzoesäure, 3.5-Bis-triazo-benzoesäure $C_7H_4O_2N_6 = (N_3)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen des 5-Triazo-1-carboxy-benzol-diazoniumperbromids-(3) (Syst. No. 2201) in wäßr. Ammoniak; man fällt die Lösung durch HCl (GRIESS, *B.* **21**, 1564). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Explodiert heftig beim Erhitzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Äther. — $Ba(C_7H_3O_2N_6)_2$ (bei 100°). Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

Schwefelanaloga der Benzoesäure und deren Derivate.

Monothiobenzoesäure, Thiobenzoesäure $C_7H_6OS = C_6H_5\cdot CO\cdot SH$ bezw. $C_6H_5\cdot CS\cdot OH$. *B.* Neben Triphenylcarbinol bei der Einw. von Kohlenoxysulfid auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (WEIGERT, *B.* **36**, 1010). Neben etwas Benzoesäure und Dibenzyldisulfid (Bd. VI, S. 465) beim Schütteln einer Lösung von Benzylchlorid in wäßr.-alkoh. Kalilauge mit Schwefel (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3324). Neben Benzoesäure, Dibenzyldisulfid und Benzylsulfinsäure bei der Einw. von Alkalien auf das Natriumsalz der Benzylthioschwefelsäure (Bd. VI, S. 439) in wäßr. Lösung (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1396, 1400; FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3818). Beim Kochen von Benzoesäure-phenylester oder von Benzoesäureanhydrid mit alkoh. KSH (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* **1868**, 354). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. K_2S (EN., LA., MA., *Z.* **1868**, 355). Beim Lösen von Dibenzoylsulfid in alkoh. KSH-Lösung (EN., LA., MA., *Z.* **1868**, 357). Neben Benzoesäure beim Zutropfen von wäßr. Kalilauge in eine siedende alkoh. Lösung von Dibenzoyldisulfid (FROMM, SCHMOLDT, *B.* **40**, 2863; vgl. EN., LA., MA., *Z.* **1868**, 354). Beim Lösen von Dibenzoyldisulfid in einer alkoh. Lösung von KHS (EN., LA., MA., *Z.* **1868**, 359). Neben Benzamid beim Einleiten von NH_3 in die Lösung von Dibenzoyldisulfid in Chloroform (BUSCH, STERN, *B.* **29**, 2150).

Darst. Man trägt 20 g Benzoylchlorid in eine kalte, mit H_2S gesättigte alkoh. Lösung von 20 g KOH ein, filtriert vom abgeschiedenen KCl ab und dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ein (KYM, *B.* **32**, 3533 Anm.); das erhaltene Kaliumsalz wird in wäßr. Lösung mit Salzsäure zersetzt und die ölig ausgeschiedene Thiobenzoesäure durch Schneekühlung zum Krystallisieren gebracht, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (EN., LA., MA., *Z.* **1868**, 354).

Gelbes, schweflig riechendes Öl; erstarrt im Schnee und schmilzt dann gegen 24° (EN., LA., MA., *Z.* **1868**, 354). Mit Wasserdampf flüchtig (EN., LA., MA.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2 (EN., LA., MA.). Vereinigt sich mit NH_3 und mit Alkylaminen unter Bildung von Salzen (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 446, 449).

Thiobenzoesäure zersetzt sich bei der Destillation für sich (EN., LA., MA., *Z.* **1868**, 354; vgl. FROMM, KLINGER, *A.* **394**, 342). Natriumthiobenzoat gibt bei der trocknen Destillation Tetraphenylthiophen (Thionessal) (Syst. No. 2377) (FROMM, SCHMOLDT, *B.* **40**, 2861). Die Lösungen von Thiobenzoesäure in Alkohol, Äther oder CS_2 scheiden beim Stehen an der Luft Krystalle von Dibenzoyldisulfid aus (EN., LA., MA.; WEIGERT, *B.* **36**, 1010). Beim Erwärmen von Thiobenzoesäure mit Salpetersäure entstehen Dibenzoyldisulfid und Benzoesäure (EN., LA., MA.). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Kaliumthiobenzoat mit einer Lösung von Jod in Jodkalium entsteht Dibenzoyldisulfid (EN., LA., MA.). Eine wäßr. Lösung von Kaliumthiobenzoat gibt mit Kupfervitriol einen grünlichgelben Niederschlag, der nach einiger Zeit Dibenzoyldisulfid enthält (EN., LA., MA.). Dibenzoyldisulfid entsteht ferner beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Kaliumthiobenzoat mit Eisenchlorid (EN., LA., MA.), oder der wäßr. Lösung des Kaliumthiobenzoats mit Ferricyankalium (Nachweis von Thiobenzoesäure) (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3324; FR., SCHMOLDT, *B.* **40**, 2862).

Beim Erwärmen von thiobenzoesaurem Alkali mit Äthylbromid in Alkohol (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 69) oder beim Kochen von thiobenzoesaurem Silber mit Äthyljodid (EN., LA., MA.) wird Monothiobenzoesäure-S-äthylester gebildet. Bei der Einw. von Methylenjodid auf Kaliumthiobenzoat in Alkohol entsteht S.S-Methylen-bis-monothiobenzoat $(C_6H_5\cdot CO\cdot S)_2CH_2$ (S. 423) (WH., MERRIAM, *Am. Soc.* **24**, 442). Beim Vermischen einer alkoh. Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit einer alkoh. Lösung von thiobenzoesaurem Kalium entsteht Monothiobenzoesäure-S-[2.4-dinitro-phenylester] und Bis-[2.4-dinitrophenyl]-disulfid (KYM, *B.* **32**, 3532; **33**, 449). Thiobenzoesäure reagiert mit Alkoholen und Phenolen unter Bildung von Benzoesäureestern; so entsteht beim Kochen mit Methylalkohol Benzoesäure-methylester (WH., *Am. Soc.* **23**, 446, 449). Beim Einleiten von HCl in die

alkoh. Lösung von Kaliumthiobenzoat bildet sich unter Entwicklung von H_2S Benzoesäureäthylester (En., La., Ma.). Bei der Einw. von Thiobenzoesäure auf Benzochinon in äther. Lösung entsteht Monothiobenzoesäure-S-[2.5-dioxy-phenylester] (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1468). Aus Kaliumthiobenzoat und Chloracetamid wird S-Benzoyl-thioglykolsäure-amid $C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ gebildet (Wh., Me., *Am. Soc.* **23**, 297). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Kaliumthiobenzoat entsteht Dibenzoylsulfid $(C_6H_5\cdot CO)_2S$ (En., La., Ma.). Thiobenzoesäure liefert mit Benziminopropyläther bei 0° Benzamid und Monothiobenzoesäure-S-propylester; mit Phenacetiminomethyläther $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$ (S. 440) entsteht neben anderen Produkten Phenylessigsäureamid (Wh., *Am. Soc.* **23**, 448). Thiobenzoesäure gibt beim Erwärmen mit Methylrhodanid (Bd. III, S. 175) N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ (S. 220); analog erhält man mit Äthylrhodanid N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-äthylester (Wh., Me., *Am. Soc.* **23**, 292). Beim Digerieren von Phenylrhodanid (Bd. VI, S. 312) mit Thiobenzoesäure im Wasserbade entsteht neben anderen Produkten Monothiobenzoesäure-S-phenylester (Wh., Me., *Am. Soc.* **23**, 284, 294). Mit Methylendirhodanid (Bd. III, S. 179) in siedendem Benzol entstehen neben CS_2 und HCN Methylen-bis-dithiocarbamat $(H_2N\cdot CS\cdot S)_2CH_2$ (Bd. III, S. 219), Methylen-bis-[N-benzoyl-dithiocarbamat] $[C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S]_2CH_2$ (S. 220) und Monothiobenzoesäure-[N-benzoyl-dithiocarbamidsäure]-S.S-methylenester $C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 423) (Wh., Me., *Am. Soc.* **24**, 442). Mit Äthylendirhodanid (Bd. III, S. 178) werden neben CS_2 und HCN Äthylen-bis-dithiocarbamat (Bd. III, S. 219) und [Benzimino-methylen]-äthylen-disulfid $\begin{matrix}H_2C\cdot S\\ H_2C\cdot S\end{matrix}\!\!>\!C\!:\!N\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2738) gebildet (Wh., Me., *Am. Soc.* **23**, 444). Mit Rhodanessigsäuremethylester (Bd. III, S. 255) in siedendem Benzol entsteht fast ausschließlich [N-Benzoyl-thiocarbaminyl]-thioglykolsäure-methylester $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Wh., Me., *Am. Soc.* **23**, 296). — Thiobenzoesäure reagiert mit Anilin schon in der Kälte unter Entwicklung von H_2S und Bildung von Benzanilid (Wh., *Am. Soc.* **23**, 446). Liefert mit N.N'-Diphenyl-formamidin in Benzol die Verbindung $C_{20}H_{18}ON_2S$ (s. bei N.N'-Diphenylformamidin, Syst. No. 1607), mit N-Phenyl-benzamidin die Verbindung $C_{20}H_{18}ON_2S$ (s. bei N-Phenyl-benzamidin, Syst. No. 1611) (Wh., *Am. Soc.* **23**, 444, 447). Gibt mit Phenylisocyanat in Benzol unter Wärmeentwicklung N-Phenyl-N-benzoyl-monothiocarbamidsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot SH$ (Syst. No. 1639); erhitzt man das Reaktionsprodukt, so wird unter Entwicklung von COS Benzanilid gebildet (Wh., *Am. Soc.* **23**, 447). Letzteres entsteht auch bei direktem Erhitzen von Thiobenzoesäure mit Phenylisothiocyanat, neben CS_2 (Wh., Me., *Am. Soc.* **23**, 298). Beim Erhitzen von Thiobenzoesäure mit Acetonphenylhydrazon entsteht neben anderen Produkten N'-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 2013) und wenig N.N'-Dibenzoyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 2013) (Wh., *Am. Soc.* **23**, 449).

$NH_4C_7H_5OS$. Schuppen. F: 118°; leicht löslich in Wasser (Busch, Stern, *B.* **29**, 2150). — KC_7H_5OS. Gelbliche Tafeln und Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, absol. Alkohol (Engelhardt, Latschinow, Malyschew, *Z.* **1868**, 355). — AgC_7H_5OS. Gelblich weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (En., La., Ma.). — $Ba(C_7H_5OS)_2$ (bei 120°). Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol (En., La., Ma.). — $Hg(C_7H_5OS)_2$. *B.* Beim Verestern einer kalten ammoniakalischen Lösung von Trithioarsenigsäure-benzoesäure-anhydrid (S. 181) mit $HgCl_2$ (Rayman, *Bl.* [2] **47**, 898). Weiße Nadeln (aus Alkohol). — $Pb(C_7H_5OS)_2$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser; schwärzt sich beim Erwärmen (En., La., Ma.).

Monothiobenzoat des Diisobutylamins $C_7H_6OS + C_8H_{19}N$. *B.* Aus Thiobenzoesäure und Diisobutylamin (Bd. IV, S. 166) unter Kühlung (Wheeler, *Am. Soc.* **23**, 449). Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 124° (in verschlossenem Rohr). Löslich in Wasser. Die Lösung gibt mit $AgNO_3$ eine weiße Fällung, welche sich beim Kochen schwärzt.

Monothiobenzoesäure-S-methylester $C_8H_8OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit dem Bleisalz des Methylmercaptans (Obermeyer, *B.* **20**, 2922). — Flüssig. Kp: 231—232°.

Monothiobenzoesäure-O-äthylester $C_9H_{10}OS = C_6H_5\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benziminoäthyläther in äther. Lösung mit H_2S (Matsui, *C.* **1909** II, 423). — Gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. — Gibt mit alkoh. Ammoniak Thiobenzamid.

Monothiobenzoesäure-S-äthylester $C_9H_{10}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Verreiben von Phenylbenzoat mit dem Natriumsalz des Äthylmercaptans und absol. Äther (Seifert, *J. pr.* [2] **31**, 471). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Äthylmercaptans in Äther oder auf das Bleisalz des Äthylmercaptans (Tjuttschew, *J.* **1863**, 484). Beim Erwärmen von Thiobenzoesäure mit Alkali und Äthylbromid in Alkohol (Wheeler, Barnes, *Am.* **24**, 69). Beim Kochen von thiobenzoesaurem Silber mit Äthyljodid (Engelhardt, Latschinow, Malyschew, *Z.* **1868**, 356). — Gelbes, schweres, nach Mercaptan

riechendes Öl. Kp: 252—253° (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 70). Liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure Benzoesäure und Äthansulfonsäure (E., L., M.); wie die Salpetersäure wirkt auch Übermangansäure (BECKMANN, *J. pr.* [2] **17**, 463). Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Mercaptan und Benzoesäure, mit alkoh. KSH in Mercaptan und Thiobenzoesäure (E., L., M.).

Monothiobenzoesäure-S-propylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benziminopropyläther und Thiobenzoesäure bei 0° (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 446, 448). — Kp: 251—255°.

Monothiobenzoesäure-S-isoamylester $C_{12}H_{16}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Isoamylmercaptan (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* **1868**, 356). — Flüssig. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 271°.

Monothiobenzoesäure-S-phenylester $C_{13}H_{10}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in das Produkt der Einw. von 1 At.-Gew. Schwefel auf die ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid (TABOURY, *C. r.* **138**, 983; *Bl.* [3] **29**, 764; *A. ch.* [8] **15**, 24, 25). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Thiophenol (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1635). Bei mehrtägigem Digerieren von Thiobenzoesäure mit Phenylrhodanid im Wasserbade (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 294). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 56° (SCH., O.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und CS_2 (SCH., O.). n_D^{46}: 1,6277; $n_D^{56,5}$: 1,6231; n_D^{85}: 1,6103 (TA., *A. ch.* [8] **15**, 62). — Zerfällt beim Verseifen mit Kalilauge in Thiophenol und Benzoesäure (SCH., O.). Trocknes Chlor erzeugt Benzoylchlorid, 1.4-Dichlor-benzol und Chlorschwefel; mit feuchtem Chlor erhält man Benzoesäure, Benzolsulfonsäure, Benzolsulfonsäurechlorid und HCl (SCH., O.).

Monothiobenzoesäure-S-[2-chlor-phenylester] $C_{13}H_9OClS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-thiophenol und Benzoylchlorid (DACCOMO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **14**, 9; *J.* **1891**, 1378). — Dickes Öl. Kp: 335—340° (Zers.). $D^{19,5}$: 1,2785. Leicht löslich in organischen Mitteln.

Monothiobenzoesäure-S-[3-chlor-phenylester] $C_{13}H_9OClS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-thiophenol mit Benzoylchlorid (D., *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **13**, 350; *J.* **1891**, 1376). — Prismen (aus Alkohol). F: 72,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

Monothiobenzoesäure-S-[4-chlor-phenylester] $C_{13}H_9OClS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-thiophenol mit Benzoylchlorid (DACCOMO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **14**, 6; *J.* **1891**, 1377). Durch Eintröpfeln von Benzoylchlorid in das Prod. der Einw. von Schwefel auf die äther. Lösung der Magnesiumverbindung des 1.4-Dichlorbenzols (TABOURY, *C. r.* **138**, 983; *Bl.* [3] **31**, 651, 652; *A. ch.* [8] **15**, 24, 27). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 75,5° (D.), 75—76° (T.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, CS_2, weniger in Petroläther und kaltem Alkohol (D.).

Monothiobenzoesäure-S-[4-brom-phenylester] $C_{13}H_9OBrS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Behandlung des Prod. der Einw. von Schwefel auf die äther. Lösung der Magnesiumverbindung des 1.4-Dibrom-benzols mit Benzoylchlorid (TABOURY, *C. r.* **138**, 983; *Bl.* [3] **31**, 651; *A. ch.* [8] **15**, 24, 26). — Nadeln (aus Ligroin). F: 83—84°.

Monothiobenzoesäure-S-[2.4-dinitro-phenylester] $C_{13}H_8O_5N_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Man stellt aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit alkoh. Kaliumhydrosulfid eine Lösung von 2.4-Dinitro-thiophenol-kalium dar und versetzt dieselbe mit Benzoylchlorid (WILLGERODT, *B.* **18**, 328). Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol und thiobenzoesaurem Kalium (KYM, *B.* **32**, 3532; **33**, 449). — Nadeln (aus Alkohol). Krystallisiert, aus Aceton durch Zusatz von Wasser ausgeschieden, mit $^1/_2$ Mol. H_2O (K.). F: 111—112° (K.), 113° (W.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Alkohol (K.), in kochendem Eisessig und siedendem Ligroin, leicht in Äther, Aceton, CS_2 und Benzol (W.). — Liefert bei der Reduktion neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 216—217° 5-Amino-2-phenyl-benzthiazol $C_6H_5\cdot C{<}^{S}_{N}{>}C_6H_3\cdot NH_2$ (Syst. No. 4345) (K.). Wird durch alkoh. Kali leicht in Benzoesäure und 2.4-Dinitro-thiophenol zerlegt (W.).

Monothiobenzoesäure-S-p-tolylester $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Thio-p-kresol mit Benzoylchlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* **9**, 1636). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Bleisalz des Thio-p-kresols (RABAUT, *Bl.* [3] **27**, 690). — Säulen (aus Alkohol). Monoklin (KÖBIG; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 139). F: 75° (SCH., O.). Reichlich löslich in Benzol, Äther und CS_2 (SCH., O.).

p-Tolyl-benzoyl-sulfon $C_{14}H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 20 g p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 15 g Benzoylchlorid und 25 ccm Äther im geschlossenen Rohre auf 110° (KOHLER, MAC DONALD, *Am.* **22**, 225). — Farbloses Öl. Zersetzt sich bei der Destillation. Bildet beim Erwärmen mit Wasser oder bei mehrtägigem Stehen

mit Na_2CO_3-Lösung ein Hydrat (s. u.), mit Alkohol ein krystallinisches Alkoholat. Bildet mit Kaliumdisulfit ein krystallinisches Additionsprodukt.

Hydrat $C_{14}H_{14}O_4S = C_6H_5\cdot C(OH)_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 80°; sehr beständig; verliert das Wasser nicht unter 150°; unlöslich in Kaliumdisulfitlösung (K., MAC D., *Am.* **22**, 225).

Monothiobenzoesäure-S-benzylester $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylmercaptan mit Benzoylchlorid auf 120—130° (OTTO, LÜDERS, *B.* **13**, 1285). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (GRÜNLING, *B.* **13**, 1285; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 221). F: 39,5° (O., L.). Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Benzol und Äther (O., L.). — Mit $KMnO_4$ in Eisessig entstehen Benzoesäure und Toluol-ω-sulfonsäure (O., L.). Wird von alkoh. Kali leicht in Benzylmercaptan und Benzoesäure gespalten (O., L.).

Dibenzylbenzoylsulfoniumferrocyanid $C_{27}H_{22}ON_6SFe = (C_6H_5\cdot CO)(C_6H_5\cdot CH_2)_2S[H_3Fe(CN)_6]$. *B.* Man fügt zu der äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Dibenzylsulfid 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. $FeCl_3$, entfernt nach 1-stdg. Stehenlassen mit verd. Ammoniak das Eisen und fällt das Filtrat mit angesäuerter Ferrocyankaliumlösung (HOFMANN, OTT, *B.* **40**, 4935). — Weißer Niederschlag.

Monothiobenzoesäure-S-α-naphthylester $C_{17}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Thio-α-naphthol mit Benzoylchlorid auf 140—165° (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* **22**, 823). Durch Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in das Produkt der Einw. von 1 At-Gew. pulverisiertem Schwefel auf die äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Naphthylmagnesiumbromid (TABOURY, *C. r.* **138**, 983; *Bl.* [3] **29**, 764; *A. ch.* [8] **15**, 24, 26). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117° (K., SCH.), 117—118° (T.). Kp_{15}: 262° (K., SCH.).

Monothiobenzoesäure-S-[4-chlor-naphthyl-(1)-ester] $C_{17}H_{11}OClS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus Benzoylchlorid und 4-Chlor-thionaphthol-(1) (TABOURY, *A. ch.* [8] 15, 20). Durch Eintröpfeln von Benzoylchlorid in das Produkt der Einw. von Schwefel auf die äther. Lösung der Magnesiumverbindung des 1.4-Dichlor-naphthalins (T., *C. r.* **138**, 983; *Bl.* [3] **31**, 651, 652; *A. ch.* [8] **15**, 24, 27). — Prismen (aus Alkohol). F: 111—112°.

Monothiobenzoesäure-S-[4-brom-naphthyl-(1)-ester] $C_{17}H_{11}OBrS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Durch Eintröpfeln von Benzoylchlorid in das Produkt der Einw. von Schwefel auf die äther. Lösung der Magnesiumverbindung des 1.4-Dibrom-naphthalins (T., *C. r.* **138**, 983; *Bl.* [3] **31**, 651, 652; *A. ch.* [8] **15**, 24, 27). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 120—121°.

Monothiobenzoesäure-S-β-naphthylester $C_{17}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Thio-β-naphthol auf 120° (KRAFFT, SCHÖNHERR, *B.* **22**, 825). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°. Kp_{15}: 267°.

Monothiobenzoesäure-S-triphenylmethylester $C_{26}H_{20}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Thiobenzoesäure und Triphenylmethylrhodanid (Bd. VI, S. 721) in siedendem Benzol (WHEELER, *Am.* **26**, 357). Aus Kaliumthiobenzoat und Triphenyl-brommethan (WH.). — Prismen (aus Benzol + Chloroform). F: 184—185°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Bis-monothiobenzoesäure-S.S-äthylenester, α.β-Bis-benzoylmercapto-äthan, Dibenzoat des Dithioäthylenglykols $C_{16}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. — *B.* Beim Kochen des Bishydrobromids des Bis-isothiobenzamid-S.S-äthylenäthers (S. 426) mit Wasser oder beim Schütteln von Äthylendimercaptan (Bd. I, S. 471) mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und überschüssiger Kalilauge (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **24**, 784). — Tafeln (aus Alkohol). F: 96°.

Bis-monothiobenzoesäure-S.S-tetramethylenester, α.δ-Bis-benzoylmercapto-butan, Dibenzoat des Dithiotetramethylenglykols $C_{18}H_{18}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Dithiotetramethylenglykol (Bd. I, S. 479) in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (v. BRAUN, *B.* **42**, 4573). — Nadeln. F: 49°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bis-monothiobenzoesäure-S.S-pentamethylenester, α.ε-Bis-benzoylmercapto-pentan, Dibenzoat des Dithiopentamethylenglykols $C_{19}H_{20}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Dithio-pentamethylenglykol (Bd. I, S. 481) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 4253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 45°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Aceton und Benzol, leicht in geschmolzenem Naphthalin.

Bis-monothiobenzoesäure-S.S-hexamethylenester, α.ζ-Bis-benzoylmercapto-hexan, Dibenzoat des Dithiohexamethylenglykols $C_{20}H_{22}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 57°; schwer löslich in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **42**, 4574).

Bis-monothiobenzoesäure-S.S-dekamethylenester, α.κ-Bis-benzoylmercapto-decan, Dibenzoat des Dithiodekamethylenglykols $C_{24}H_{30}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen. F: 55°; schwer löslich in Alkohol (v. B., *B.* **42**, 4574).

Monothiobenzoesäure-S-[4-methoxy-phenylester] $C_{14}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid in das Einwirkungsprodukt von Schwefel auf die Magnesiumverbindung des p-Brom-anisols in Äther (TABOURY, *Bl.* [3] **33**, 838; *A. ch.* [8] **15**, 24, 28). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°.

Monothiobenzoesäure-S-[4-äthoxy-phenylester] $C_{15}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid in das Produkt der Einw. von Schwefel auf die Magnesiumverbindung des p-Brom-phenetols (T., *Bl.* [3] **33**, 838; *A. ch.* [8] **15**, 24, 29). — Weiße Nadeln. F: 106°.

Bis-monothiobenzoesäure-S.S-m-xylylenester, Dibenzoat des Dithio-m-xylylenglykols $C_{22}H_{18}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2)_2C_6H_4$. *B.* Durch Benzoylierung von Dithio-m-xylylenglykol (Bd. VI, S. 914) nach SCHOTTEN-BAUMANN (AUTHENRIETH, BEUTTEL, *B.* **42**, 4359). — Prismen (aus Alkohol). F: 52,5°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, etwas weniger löslich in kaltem Alkohol.

Bis-monothiobenzoesäure-S.S-p-xylylenester, Dibenzoat des Dithio-p-xylylenglykols $C_{22}H_{18}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2)_2C_6H_4$. *B.* Durch Schütteln von Dithio-p-xylylenglykol (Bd. VI, S. 919) mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge (AU., B., *B.* **42**, 4350). — Nadeln (aus Aceton). F: 135°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, kaltem Alkohol.

2.7-Bis-benzoylmercapto-naphthalin, Dibenzoat des 2.7-Disulfhydryl-naphthalins $C_{24}H_{16}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit 2.7-Disulfhydryl-naphthalin (Bd. VI, S. 987) auf 160° und schließlich auf 200° (GROSJEAN, *B.* **23**, 2371). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153°.

Monothiobenzoesäure-S-[2.5-dioxy-phenylester], 1.4-Dioxy-2-benzoylmercapto-benzol $C_{13}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Thiobenzoesäure auf Chinon in äther. Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1468). — Weiße Krystalle. F: 158—159°.

Monothiobenzoesäure-S-[2.5-dibenzoyloxy-phenylester], 1.4-Bis-benzoyloxy-2-benzoylmercapto-benzol, Tribenzoat des 1.4-Dioxy-2-sulfhydryl-benzols $C_{27}H_{18}O_5S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Benzoylierung des Monothiobenzoesäure-S-[2.5-dioxy-phenylesters] (s. o.) oder des 1.4-Dioxy-2-sulfhydryl-benzols (Bd. VI, S. 1091) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1468). — F: 116—118°.

Bis-[monothiobenzoesäure]-S.S-methylenester, Bis-benzoylmercapto-methan, S.S-Methylen-bis-monothiobenzoat $C_{15}H_{12}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2CH_2$. *B.* Durch Einw. von Kaliumthiobenzoat auf Methylenjodid in alkoh. Lösung (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **24**, 444). — Weiße Nadeln. F: 120°. Wird von verd. Alkali weder gelöst noch angegriffen.

Monothiobenzoesäure-[N-benzoyl-dithiocarbamidsäure]-S.S-methylenester $C_{16}H_{13}O_2NS_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Thiobenzoesäure auf Methylendirhodanid in siedendem Benzol, neben anderen Produkten (W., M., *Am. Soc.* **24**, 443). — Gelbe Platten (aus Alkohol + Benzol). F: 138—139°. Ist unter Zersetzung in Alkali löslich.

Benzoat des β-Sulfhydryl-d-camphers, β-Benzoylmercapto-d-campher $C_{17}H_{20}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Aus β-Sulfhydryl-d-campher (Bd. VIII, S. 13) mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (LOWRY, DONINGTON, *Soc.* **83**, 483). — Plättchen (aus Alkohol). F: 59°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: —16,4° (in Aceton; c = 3,22).

Benzoesäure-monothiobenzoesäure-anhydrid, Dibenzoylsulfid $C_{14}H_{10}O_2S = (C_6H_5 \cdot CO)_2S$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Na_2S auf 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (FROMM, SCHMOLDT, *B.* **40**, 2862). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Kaliumthiobenzoat (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* **1868**, 357). — Prismen (aus Äther). F: 48° (E., L., M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, unlöslich in kalten Alkalien (E., L., M.). — Zersetzt sich bei der Destillation (E., L., M.; vgl. FROMM, KLINGER, *A.* **394**, 342). Löst sich leicht beim Erwärmen in Ammoniak unter Bildung von Benzamid und Ammoniumthiobenzoat (E., L., M.). Mit alkoh. Kaliumhydroxyd entstehen Benzoesäure und Thiobenzoesäure, mit alkoh. Kaliumhydrosulfid nur Thiobenzoesäure (E., L., M.).

S-Benzoyl-isothioharnstoff $C_8H_8ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Thioharnstoff und Benzoylchlorid in Benzol (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 138). — $C_8H_8ON_2S + HCl$. Weißes Pulver. F: ca. 116°. Gibt beim Erhitzen N-Benzoyl-thioharnstoff.

Benzoesäure-dithiocarbamidsäure-anhydrid $C_8H_7ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus dithiocarbamidsaurem Ammonium und Benzoylchlorid (v. BRAUN, *B.* **36**, 3527). —

Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109° (Gelbfärbung und Zersetzung). Löslich in organischen Mitteln mit gelber Farbe. Mit Alkali entsteht sofort Rhodanwasserstoff.

Benzoesäure-[N.N-dimethyl-dithiocarbamidsäure]-anhydrid $C_{10}H_{11}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dimethylaminsalz der N.N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure (Bd. IV, S. 75) und Benzoylchlorid (v. B., *B.* **36**, 3525). — F: 59°. Zersetzt sich beim Stehen ziemlich rasch unter Bildung von N.N-Dimethyl-benzamid.

Benzoesäure-[N-äthyl-dithiocarbamidsäure]-anhydrid $C_{10}H_{11}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylaminsalz der N-Äthyl-dithiocarbamidsäure (Bd. IV, S. 119) und Benzoylchlorid (v. B., *B.* **36**, 3526). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 76°. Löslich in organischen Mitteln mit gelber Farbe. Liefert beim Kochen mit Alkohol N-Äthyl-benzamid.

S-Benzoyl-thioglykolsäure-amid $C_9H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Kaliumthiobenzoat und Chloracetamid (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 297). — Prismen (aus Wasser). F: 119—120°.

Dibenzoyldisulfid $C_{14}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Dibenzoylsulfid bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Bleisulfid auf 2 Mol.-Gew. von mit Äther verd. Benzoylchlorid; man erwärmt nach Beendigung der Reaktion vorsichtig auf dem Wasserbade (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* **1868**, 358, 455). Dibenzoyldisulfid entsteht neben Benzoesäureanhydrid beim Kochen von Benzoylchlorid mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (BINZ, MARX, *B.* **40**, 3857). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf N.N'-Dimethyl-thiuramdisulfid (Bd. IV, S. 72) oder N.N'-Diäthyl-thiuramdisulfid (Bd. IV, S. 119) in alkoh.-alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **36**, 2272). Neben Benzoesäure beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid in einem Strome trocknen Schwefelwasserstoffs auf 130° (MOSLING, *A.* **118**, 304). Bei der Oxydation von Thiobenzoesäure (CLOEZ, *A.* **115**, 27; vgl. EN., LA., MA.) in äther. oder CS_2-Lösung (EN., LA., MA.) oder in alkoh. Lösung (WEIGERT, *B.* **36**, 1010) an der Luft. Aus Kaliumthiobenzoat beim Versetzen einer wäßr. Lösung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (EN., LA., MA.) oder mit überschüssiger Kupfervitriollösung (EN., LA., MA.), beim Versetzen einer alkoh. Lösung mit Eisenchlorid (EN., LA., MA)., beim Versetzen einer wäßr. Lösung mit Ferricyankalium (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3324; FR., SCHMOLDT, *B.* **40**, 2862). — Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus CS_2), sechsseitige Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 128° (EN., LA., MA.), 129—130° (korr.) (W.), 132° (BINZ, MARX), 133° (v. BR.) unter Rotfärbung. Ziemlich leicht löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff, schwer in siedendem Äther und in siedendem Alkohol; unlöslich in Wasser und in wäßr. Ammoniak (EN., LA., MA.). — Liefert bei der trocknen Destillation ein Gemenge von Tetraphenylthiophen und Schwefel (FR., SCH.; FR., KLINGER, *A.* **394**, 342). Salpetersäure und wäßr. Kalilauge sind ohne Wirkung (Mo.). Mit alkoh. Kali entstehen Benzoesäure, Thiobenzoesäure (EN., LA., MA.) und Schwefel (FR., SCHM., *B.* **40**, 2863), mit alkoh. KSH Thiobenzoesäure und H_2S (EN., LA., MA.). Beim Einleiten von Ammoniak in die Chloroformlösung des Dibenzoyldisulfids entstehen thiobenzoesaures Ammonium, Benzamid und Schwefel (BUSCH, STERN, *B.* **29**, 2150). Beim Erwärmen mit Anilin in Benzol werden Benzanilid, H_2S und Schwefel gebildet (BU., ST., *B.* **29**, 2148).

Diäthyldithiophosphinigsäure-benzoesäure-anhydrid $C_{11}H_{15}OS_2P = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot SP(C_2H_5)_2$ s. S. 181.

Trithioarsenigsäure-benzoesäure-anhydrid $C_{21}H_{15}O_3S_3As = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_3As$ s. S. 181.

Thiobenzoesäure-amid, Thiobenzamid $C_7H_7NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(SH):NH$. *B.* Bei der Einw. von NaSH auf Benz-anti-aldoxim-acetat (Bd. VII, S. 224) in absol.-alkoh. Lösung (AUGER, BILLY, *C. r.* **136**, 556). Bei längerem Stehen einer äther. Lösung von Benziminoäthyläther mit H_2S (MATSUI, *C.* **1909** II, 423). Beim Einleiten von H_2S in eine, mit etwas Ammoniak versetzte, alkoh. Lösung von Benzonitril (CAHOURS, *C. r.* **27**, 239; *J.* **1847/48**, 595). Aus Monothiobenzoesäure-O-äthylester und alkoh. Ammoniak (MA., *C.* **1909** II, 423). Bei mehrstündigem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Schwefel im geschlossenen Rohr auf 180° (WALLACH, *A.* **259**, 304).

Darst. Man sättigt eine Mischung aus 20 g Benzonitril, 60 ccm alkoh. Ammoniak und 60 ccm Alkohol mit H_2S, erhitzt eine Stunde im geschlossenen Gefäß im Wasserbade, verjagt den Alkohol und krystallisiert aus heißem Wasser um (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 158).

Nadeln (aus heißem Wasser). F: 115—116° (BERNTHSEN, *B.* **10**, 1241). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 533. Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 196). — Bei der Oxydation von Thiobenzamid mit alkoh. Jodlösung (A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 646) oder mit Ammoniumpersulfatlösung (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **69**, 45) entsteht 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol (Dibenzenylazosulfim) (Syst. No. 4496). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf die alkoh., durch Essigsäure neutral gehaltene Lösung von Thiobenzamid entstehen u. a. NH_3, H_2S, amorpher polymerer Thiobenzaldehyd (Bd. VII,

S. 266), wahrscheinlich Benzylamin und geringe Mengen Benzaldehyd und Benzonitril (BERNTHSEN, *A.* **192**, 49). Durch Zink und Salzsäure wird Thiobenzamid in alkoh. Lösung zu Benzylamin reduziert; daneben entstehen Stilben und Benzonitril (BAMBERGER, LODTER, *B.* **21**, 55; vgl. A. W. Ho., *B.* **1**, 102). Thiobenzamid gibt mit Thionylchlorid N-Benzoyl-thiobenzamid, eine Verbindung $C_{21}H_{17}N_3S_2$ (?) (s. u.) und andere Produkte (TOCHTERMANN, *C.* **1905 II**, 407). Liefert bei Behandlung mit Quecksilberoxyd Benzonitril, HgS und Wasser (CAHOURS, *C. r.* **27**, 240; *J.* **1847/48**, 596). Beim Kochen mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung entsteht Benzamidoxim (TIEMANN, *B.* **19**, 1668). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit wäßr. Hydrazinlösung wird 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 4026) gebildet (JUNGHAHN, *B.* **31**, 312). — Thiobenzamid liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 130° Trimethylsulfoniumjodid und Benzoesäuremethylester (WOLLNER, *J. pr.* [2] **29**, 131). Beim Erhitzen mit Äthyljodid auf 100° entsteht das Hydrojodid des Isothiobenzamid-S-äthyläthers (S. 426) (B., *A.* **197**, 348). Beim Erwärmen mit Äthylenbromid im Wasserbade entsteht das Bishydrobromid des Bis-isothiobenzamid-S.S-äthylenäthers $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5 + 2HBr$ (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **24**, 783). Beim Kochen mit Äthylenbromid wird 2-Phenyl-thiazolin $C_6H_5\cdot C\langle{S-CH_2 \atop N-CH_2}$ (Syst. No. 4195) erzeugt (GA., HEY., *B.* **23**, 158). Beim Erhitzen mit α.β-Dichlor-diäthyläther und alkoh. Natriumacetatlösung im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht 2-Phenyl-thiazol (Syst. No. 4196) (HUBACHER, *A.* **259**, 234). Thiobenzamid verbindet sich mit Chloral beim Erwärmen zu N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-thiobenzamid $C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ (SPICA, *G.* **13**, 182). Mit Chloraceton in Alkohol wird 4-Methyl-2-phenyl-thiazol (Syst. No. 4196) gebildet (HU., *A.* **259**, 236). Beim Erhitzen mit bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin auf 160° bis 165° entsteht 2-Phenyl-thiazolin (GA., HIRSCH, *B.* **29**, 2609). Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin entstehen N-Phenyl-benzamidin und N.N'-Diphenyl-benzamidin (BE., *A.* **184**, 348). Durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem o-Amino-benzylbromid mit der äquimolekularen Menge Thiobenzamid auf 100°, zuletzt 160° erhält man die Verbindung $C_6H_4\langle{CH_2\cdot S \atop N=C\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4199) (GA., POSNER, *B.* **27**, 3524). Beim Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin im geschlossenen Rohr auf 240—250° wird 2-Phenyl-benzimidazol $C_6H_5\cdot C\leqslant{NH \atop N}\geqslant C_6H_4$ (Syst. No. 3487) gebildet (PAWLEWSKI, *C.* **1903 II**, 204). Beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 160—162° entsteht 2-Phenyl-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3572) (PA., *B.* **36**, 2384).

Verbindung $C_{21}H_{17}N_3S_2$ (?)[1]. *B.* Aus Thiobenzamid und Thionylchlorid, neben anderen Produkten (TOCHTERMANN, *C.* **1905 II**, 407). — Weiße Nadeln. F: 88—90°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Sehr indifferent.

Thiobenzoesäure-methylamid, N-Methyl-thiobenzamid $C_8H_9NS = C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) in Äther (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 877). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79°. Leicht löslich in Äther, ziemlich in Benzol, schwer in Alkohol.

Thiobenzoesäure-[β.γ-dibrom-propylamid], N-[β.γ-Dibrom-propyl]-thiobenzamid $C_{10}H_{11}NSBr_2 = C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Thiobenzoesäure-allylamid in Eisessig (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 878). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 208—209°.

Thiobenzoesäure-allylamid, N-Allyl-thiobenzamid $C_{10}H_{11}NS = C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) in Äther (S., L., *B.* **37**, 878). — Gelbes, leicht zersetzliches Öl von schwach knoblauchartigem Geruch. Kp_{17}: 214—215°.

Thiobenzoesäure-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthylamid], N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-thiobenzamid, Chloralthiobenzamid $C_9H_8ONCl_3S = C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Bei ¼-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen von Chloral und Thiobenzamid (SPICA, *G.* **16**, 182). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). Riecht knoblauchartig. Schmilzt bei 104° zu einer braunroten Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, reichlich in Alkohol, Äther, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol.

N-Benzoyl-thiobenzamid $C_{14}H_{11}ONS = C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiobenzamid und Thionylchlorid, neben anderen Produkten (TOCHTERMANN, *C.* **1905 II**, 407). — Rote Krystalle. F: 117°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Silberoxyd Dibenzamid.

---

[1]) Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit denjenigen des Dibenzenylazosulfims $C_6H_5\cdot C\leqslant{N\cdot S \atop N}\geqslant C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496) auffällig überein. Redaktion dieses Handbuches.

Isothiobenzamid-S-äthyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von Benzonitril und Äthylmercaptan; das Hydrojodid beim Erhitzen von Thiobenzamid mit Äthyljodid auf 100° (BERNTHSEN, *A.* **197**, 348, 350). — Der freie Äther, aus den wäßr. Lösungen der Salze mit Natron abgeschieden, ist ölig. Zerfällt leicht in Benzonitril und Mercaptan. Die alkoh. Lösung gibt mit Metallsalzen ($CuSO_4$, $HgCl_2$ usw.) Niederschläge. — $C_9H_{11}NS + HCl$. Prismen. Schmilzt bei oder über 188°. Zersetzt sich schon unter dem Schmelzpunkte. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_9H_{11}NS + HI$. Prismen (aus warmem Wasser). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *A.* **197**, 348; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 535). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_9H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Isothiobenzamid-S-isoamyläther $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl in ein äquimolekulares Gemisch von Benzonitril und Isoamylmercaptan; Natronlauge fällt daraus die freie Base (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1825). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. — $C_{12}H_{17}NS + HCl$. Platte Nadeln.

Isothiobenzamid-S-phenyläther $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trocknem HCl in ein eisgekühltes Gemisch von Benzonitril und Thiophenol; die freie Base erhält man durch Übersättigen der kalten wäßr. Lösung des Salzes mit Natronlauge und unverzügliches Ausäthern (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* **36**, 3465). — Prismen (aus verdunstendem Äther). F: 48°. Zerfällt nach einigen Tagen in Benzonitril (bezw. Kyaphenin) und Phenylmercaptan. — $C_{13}H_{11}NS + HCl$. F: 178° (Zers.). Wird von siedendem Wasser zersetzt.

Isothiobenzamid-S-benzyläther $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erhitzen' von Thiobenzamid mit Benzylchlorid oder aus Benzonitril, Benzylmercaptan und HCl (BERNTHSEN, *A.* **197**, 350). — Der freie Äther ist weniger beständig als der Äthyläther. — $C_{14}H_{13}NS + HCl$. Tafeln. F: 181°.

Bis-isothiobenzamid-S.S-äthylenäther $C_{16}H_{16}N_2S_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Bishydrobromid entsteht bei einstündigem Erhitzen von 10 g Thiobenzamid mit 100 g Äthylenbromid im Wasserbade (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **24**, 783). — $C_{16}H_{16}N_2S_2 + 2HBr$. Körnige Masse. F: 233°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_4Br und Bis-monothiobenzoesäure-S.S-äthylenester $C_2H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Thiobenzhydroxamsäure $C_7H_7ONS = C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot C(SH):N\cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Dithiobenzoesäure mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Kaliumcarbonat (CAMBI, *R. A. L.* [5] **18 I**, 688). — Öl. Zersetzt sich leicht in Benzonitril, Schwefel und H_2O. Gibt mit $FeCl_3$ zunächst eine bläulich violette Färbung, mit überschüssigem $FeCl_3$ einen schwarzen Niederschlag.

S-Benzyl-thiobenzhydroximsäure $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot OH$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Thiobenzhydroxamsäure in alkoh. Lösung und Benzylchlorid (C., *R. A. L.* [5] **18 I**, 688). — Krystalle (aus Benzol). F: 120—122°. Löslich in konz. Alkali.

S-Benzyl-thiobenzhydroximsäure-benzoat $C_{21}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus S-Benzyl-thiobenzhydroximsäure in Pyridin mit Benzoylchlorid (C., *R. A. L.* [5] **18 I**, 689). — Prismen (aus Alkohol). F: 135°.

Dibenzoat der Thiobenzhydroximsäure, Benzoyl-thiobenzhydroximsäure-benzoat $C_{21}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot C(S\cdot CO\cdot C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Thiobenzhydroxamsäure in wäßr. Lösung mit Benzoylchlorid und Soda (C., *R. A. L.* [5] **18 I**, 689). — Prismen (aus Alkohol). F: 90—92°. — Beständig beim Kochen mit verd. Salzsäure. — Zerfällt mit alkoh. Kalilauge zum Teil in Thiobenzhydroxamsäure und Benzoesäure, zum größeren Teil in Benzhydroxamsäure, Thiobenzoesäure und Benzoesäure.

Verbindung $C_7H_5NS_2 = C_6H_5\cdot CS\cdot NS$ („Thiobenzoesäurethioamid"). *B.* Durch Vermischen von 6-Mol.-Gew. Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Schwefelstickstoff N_4S_4 unter Kühlung; man zieht das Rohprodukt mit Essigester aus (SCHENK, *A.* **290**, 183). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 104—105°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther und Essigester. Zerfällt in Lösung allmählich in Kyaphenin und Schwefel.

3-Brom-monothiobenzoesäure, 3-Brom-thiobenzoesäure $C_7H_5OBrS = C_6H_4Br\cdot CO\cdot SH$ bezw. $C_6H_4Br\cdot CS\cdot OH$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 3-Brom-benzoylchlorid mit einer wäßr. Lösung von KSH auf 100° (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1458). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Petroläther). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

4-Brom-monothiobenzoesäure, 4-Brom-thiobenzoesäure $C_7H_5OBrS = C_6H_4Br \cdot CO \cdot SH$ bezw. $C_6H_4Br \cdot CS \cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid und alkoh. Lösung von KHS (J., *Am. Soc.* **28**, 1458). — Prismen (aus Alkohol). F: 78—79°. — KC_7H_4OBrS. Gelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_7H_6NBrS = C_6H_4Br \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_4Br \cdot C(SH){:}NH$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 4 g 4-Brom-benzonitril mit 30 ccm alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr auf 100° (SAULMANN, *B.* **33**, 2636). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

3-Nitro-monothiobenzoesäure, 3-Nitro-thiobenzoesäure $C_7H_5O_3NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von wäßr. oder alkoh. KSH-Lösung auf 3-Nitro-benzoylchlorid (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1459). — Hellgelbe, prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89—90°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol. — $NaC_7H_4O_3NS$. Prismen (aus 95%igem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Nitro-monothiobenzoesäure, 4-Nitro-thiobenzoesäure $C_7H_5O_3NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$. *B.* Durch Eintragen von 4-Nitro-benzoylchlorid in gekühlte, alkoh. KSH-Lösung (KYM, *B.* **32**, 3535). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Bis-[4-nitro-benzoyl]-disulfid (s. u.) bei 50° (K.). — Gelblich-weiße Nadeln (aus HCl-haltigem Wasser). F: 90—95°. — Kaliumsalz. Messinggelbe Blättchen (aus Alkohol). In Wasser mit dunkelgelber Farbe löslich.

S-[2.4-Dinitro-phenylester] $C_{13}H_7O_7N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Vermischen einer wäßr. Lösung von 4-nitro-thiobenzoesaurem Kalium mit einer kalten alkoh. Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (KYM, *B.* **32**, 3536). Beim Schütteln einer Lösung von 2.4-Dinitro-thiophenol in Benzol mit einer Lösung von 4-Nitro-benzoylchlorid in verd. Alkali (K.). — Blaßgelbe Blättchen (aus wenig Aceton oder Eisessig). Krystallisiert, aus Aceton durch Wasser ausgeschieden, mit 1 Mol. H_2O. F: 139—140°. — Geht durch Reduktion in 5-Amino-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol (Syst. No. 4368) über.

Bis-[4-nitro-benzoyl]-disulfid, 4.4'-Dinitro-dibenzoyldisulfid $C_{14}H_8O_6N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Oxydation von 4-Nitro-thiobenzoesäure mit $FeCl_3$ in Alkohol + verd. Salzsäure (KYM, *B.* **32**, 3536). — Gelblichweiße Blättchen (aus Aceton durch Wasser oder aus Chloroform durch Alkohol). F: 182—183°. — Wird von alkoh. Kalilauge bei 50° glatt zu 4-Nitro-thiobenzoesäure aufgespalten.

Benzolcarbithiosäure, Dithiobenzoesäure $C_7H_6S_2 = C_6H_5 \cdot CS \cdot SH$.

B. Durch Einw. von CS_2 auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (HOUBEN, *B.* **39**, 3224). Durch Einw. einer alkoh. Lösung von Kaliumsulfid auf Benzotrichlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 456, 460; vgl. FLEISCHER, *A.* **140**, 240). Durch Behandeln von Benzaldehyd mit Wasserstoffpersulfid in Gegenwart von Zinkchlorid und Lösen des entstehenden harzartigen Prod. in alkoh. Alkali (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909 II**, 1780). In kleiner Menge, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit trocknem Bleisulfid (EN., LA., *Z.* **1868**, 455). Beim Kochen von Bis-[thiobenzoyl]-disulfid $[C_6H_5 \cdot CS \cdot S-]_2$ mit alkoh. Kalilauge (FROMM, SCHMOLDT, *B.* **40**, 2866).

Darst. Man setzt zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. K_2S in viel Alkohol 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid, filtriert vom KCl ab, versetzt die Lösung mit Wasser, filtriert abermals vom ausgeschiedenen Harz und fällt nun mit Bleizucker zunächst Schwefelblei und dann rotes dithiobenzoesaures Blei; letzteres krystallisiert man aus kochendem Xylol um; die freie Säure gewinnt man aus dem Bleisalze durch Erwärmen mit Salzsäure (EN., LA.). Man tropft 19,3 g CS_2 in eine Phenylmagnesiumbromidlösung (bereitet aus 6,2 g Magnesium und 40 g Brombenzol in 100—150 ccm Äther bei Gegenwart von etwas Jod) unter Kühlung, schüttelt $^1/_2$ Stde., läßt dann 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen und zersetzt mit Eis unter Kühlung; die entstandene untere Flüssigkeitsschicht, welche das Magnesiumsalz der Dithiobenzoesäure enthält, schüttelt man zwecks Entfernung von Nebenprodukten mit Äther aus, versetzt unter Kühlung mit kalter Salzsäure und zieht die ausgeschiedene Dithiobenzoesäure mit Äther aus (HOU.).

Schweres, dunkelviolettrotes Öl von scharfem unangenehmem Geruch (B., HÖ.; HOU.). Färbt die Haut braunschwarz (HOU.). Unlöslich in Wasser, aber leicht in Alkohol und Äther (EN., LA.). Die äther. Lösung ist carminrot (EN., LA.); sie ist ziemlich haltbar (HOU.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe (HOU.). — Die freie Säure wandelt sich rasch an der Luft in ein Harz um (EN., LA.). Beim Schütteln einer Lösung von dithiobenzoesaurem Natrium mit einer Lösung von Jod in Kaliumjodidlösung entsteht Bis-thiobenzoyl-disulfid $[C_6H_5 \cdot CS \cdot S-]_2$ (HOU.). Bis-thiobenzoyl-disulfid entsteht auch bei der Oxydation

von Dithiobenzoesäure mit konz. Schwefelsäure (Hou.). Bei der trocknen Destillation von dithiobenzoesaurem Blei entsteht ein Gemenge von Tetraphenylthiophen und Schwefel (Fromm, Schmoldt, *B.* **40**, 2867; Fr., Klinger, *A.* **394**, 343). Dithiobenzoesäure gibt mit Hydroxylamin Thiobenzhydroxamsäure (Cambi, *R. A. L.* [5] **18 I**, 688).

$AgC_7H_5S_2$. Rotbrauner Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Benzol (En., La.). — $Zn(C_7H_5S_2)_2$. Gelbe Nädelchen (aus Petroläther). Zersetzt sich bei etwa 100°; unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Petroläther (Hou.). — $Hg(C_7H_5S_2)_2$. Rötlichgoldgelbe, bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 150° (Hou.). Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Äther, in Alkohol, Benzol (En., La.), Xylol, Toluol, CS_2 und Aceton (Hou.). — $Pb(C_7H_5S_2)_2$. Rote Nadeln oder Blättchen (aus Benzol, Toluol oder Xylol). F: 204,5° (korr.) (Hou.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Äther und Alkohol, leicht in siedendem CS_2, in siedendem Benzol (En., La.), löslich in warmem Toluol, Xylol und Olivenöl (Hou.). — Wismutsalz. Gelb (B., Hö.). — Die Eisensalze sind dunkelgrün; in Äther smaragdgrün löslich (B., Hö.).

Dithiobenzoesäure-methylester $C_8H_8S_2 = C_6H_5\cdot CS_2\cdot CH_3$. Leuchtend rotes Öl. Kp_{22}: 154—157° (Bloch, Höhn, D. R. P. 214888; *C.* **1909 II**, 1780).

Dithiobenzoesäure-äthylester $C_9H_{10}S_2 = C_6H_5\cdot CS_2\cdot C_2H_5$. Rotes Öl. Kp_{19}: 165—168° (B., H., D. R. P. 214888; *C.* **1909 II**, 1780).

Benzenyl-tris-benzylsulfon, ω.ω.ω-Tris-benzylsulfon-toluol $C_{28}H_{24}O_6S_3 = C_6H_5\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Entsteht, neben Benzal-bis-benzylsulfon (Bd. VII, S. 268), bei der Oxydation des Reaktionsproduktes aus Benzotrichlorid, Benzylmercaptan und Natronlauge mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 (Laves, *B.* **25**, 360). — Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 207°. Löslich in Chloroform und Eisessig, in anderen Lösungsmitteln fast unlöslich.

Bis-thiobenzoyl-disulfid $C_{14}H_{10}S_4 = C_6H_5\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von dithiobenzoesaurem Natrium mit verd. Jod-Jodkaliumlösung (Houben, *B.* **39**, 3226; vgl. Bloch, Höhn, D. R. P. 214888; *C.* **1909 II**, 1780). — Lebhaft rote Krystalle (aus bei gewöhnlicher Temp. gesättigter alkoh. Lösung durch Eiskühlung). F: 92,5°; leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Petroläther, Essigester und absol. Alkohol (Hou.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali Dithiobenzoesäure und Benzoesäure neben H_2S (Fromm, Schmoldt, *B.* **40**, 2866). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und Alkohol H_2S, S und Thiobenzanilid (F., Sch.).

4-Chlor-dithiobenzoesäure $C_7H_5ClS_2 = C_6H_4Cl\cdot CS\cdot SH$. *B.* Aus 4-Chlor-benzotrichlorid und alkoh. Schwefelkalium; die freie Säure wird beim Erwärmen des Bleisalzes mit Salzsäure als ein violettrotes Öl gefällt (Engelhardt, Latschinow, *Z.* **1868**, 459). — $Hg(C_7H_4ClS_2)_2$. Grünlich goldglänzende Blättchen (aus kochendem Alkohol). — $Pb(C_7H_4ClS_2)_2$. Rote Nadeln (aus Benzol oder CS_2).

4-Brom-dithiobenzoesäure $C_7H_5BrS_2 = C_6H_4Br\cdot CS\cdot SH$. *B.* Durch Eintröpfeln von 12,9 g CS_2 in 4-Brom-phenylmagnesiumbromidlösung, hergestellt aus 40 g p-Dibrombenzol und 4,2 g Magnesium in ca. 150 ccm Äther unter Kühlung (Houben, *B.* **39**, 3232). — Braunrotes, unangenehm riechendes Öl. Verändert sich an der Luft. — $Zn(C_7H_4BrS_2)_2$. Gelbes amorphes Pulver (aus Essigester). Löslich in Benzol und Essigester. — $Pb(C_7H_4BrS_2)_2$. Braune Krystalle (aus Benzol oder Toluol). — $Fe(C_7H_4BrS_2)_3$. Amorphes, dunkelgrünes Pulver (aus Benzol + Alkohol). Leicht löslich in Äther, Benzol und Toluol.

Bis-[4-brom-thiobenzoyl]-disulfid $C_{14}H_8Br_2S_4 = C_6H_4Br\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Brom-dithiobenzoesäure mit verd. Jod-Jodkaliumlösung (H., *B.* **39**, 3233). — Gelbbrauner Niederschlag. Löslich in CS_2, Benzol und Chloroform.

Derivate eines Selenanalogons der Benzoesäure.

Monoselenobenzoesäure-Se-p-tolylester $C_{14}H_{12}OSe = C_6H_5\cdot CO\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Selen auf p-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Benzoylchlorid (Taboury, *Bl.* [3] **35**, 672; *A. ch.* [8] **15**, 45). — Weiße, sich am Licht rötlich färbende Prismen (aus Alkohol). F: 71—72°.

Monoselenobenzoesäure-Se-[4-methoxy-phenylester] $C_{14}H_{12}O_2Se = C_6H_5\cdot CO\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Selen auf 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Benzoylchlorid (T., *Bl.* [3] **35**, 763). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 97°.

Monoselenobenzoesäure-Se-[4-äthoxy-phenylester] $C_{15}H_{14}O_2Se = C_6H_5\cdot CO\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Selen auf 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid und Behandlung des Reaktionsprod. mit Benzoylchlorid (T., *Bl.* [3] **35**, 674; *A. ch.* [8] **15**, 46). — Nadeln (aus Ligroin). F: 97°.

Selenobenzoesäure-amid, Selenobenzamid $C_7H_7NSe = C_6H_5 \cdot CSe \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol (v. DECHEND, *B.* 7, 1273). — *Darst.* Man leitet Selenwasserstoff in Benzonitril, das mit einigen Kubikzentimetern konz. alkoh. Ammoniak versetzt ist und dunstet den Alkohol im Vakuumexsiccator ab (BECKER, J. MEYER, *B.* 37, 2551). — Goldglänzende Nadeln (aus Äther). F: 126° (G. HOFMANN, *A.* 250, 314), 115° (B., M.). — Zersetzt sich bei Gegenwart von Alkalien, sowie bei längerem Liegen an der Luft unter Abscheidung von Selen (B., M.). Wird in alkoh. Lösung von Jod zu Dibenzenyl-azoselenim $C_6H_5 \cdot C \lessgtr^{Se \cdot N}_{N} \gtrdot C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496) oxydiert (B., M.). Mit Chloraceton entsteht 4-Methyl-2-phenyl-selenazol $C_6H_5 \cdot C \lessgtr^{Se \cdot CH}_{N - C \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4196) (G., H.).

2. Carbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. ***Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 71°, α-Isophenylessigsäure*** $C_8H_8O_2$, vielleicht $\begin{matrix} HC:CH \cdot CH \\ HC:CH \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!> C \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BUCHNER, *B.* 31, 2242; BRAREN, BU., *B.* 34, 987. — *B.* Beim Kochen von Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-amid (Pseudophenylessigsäureamid, S. 508) mit Natronlauge (BU., *B.* 30, 635). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 71°; flüchtig mit Wasserdämpfen (BU., *B.* 30, 635). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,76 \times 10^{-5}$ (ROTH, *B.* 33, 2033). — Entfärbt Permanganat in Sodalösung sofort (BU., *B.* 30, 632). Gibt in Eisessig mit 4 At. Gew. Brom die Tetrabromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzpunkt 194° (S. 45) und die Tetrabromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzpunkt 176—178° (S. 45) (BU., LINGG, *B.* 31, 2248). Liefert mit 4 Tln. bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig bei gewöhnlicher Temp. die Bromcycloheptadiencarbonsäure vom Schmelzpunkt 127° (S. 81) (BU., *B.* 30, 636). Gibt mit 8 Tln. bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig bei gewöhnlicher Temp. die Dibromcycloheptencarbonsäure (F: 164°) (S. 45) (BU., *B.* 30, 636), beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° Tribromcycloheptancarbonsäure vom Schmelzpunkt 199° (S. 13) und 4.6-Dibrom-1-methylcyclohexen-(1)-carbonsäure-(4) (S. 49) (BU., *B.* 31, 2246). Geht bei 48-stdg. Kochen mit alkoh. Kali in ölige Cycloheptatriencarbonsäure (γ-Isophenylessigsäure, S. 430) über (BU., *B.* 31, 2242). — $AgC_8H_7O_2$. Gelblichweißer Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser; ist sehr lichtempfindlich (BU., *B.* 30, 635).

Amid $C_8H_9ON = C_7H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von α-Isophenylessigsäurechlorid in konz. wäßr. Ammoniak (BUCHNER, *B.* 30, 635). — Gelbliche Nadeln. F: 129°. Ziemlich löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge α-Isophenylessigsäure zurück.

2. ***Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56°, β-Isophenylessigsäure*** $C_8H_8O_2$, vielleicht $\begin{matrix} HC \cdot CH_2 \cdot CH \\ HC \cdot CH : CH \end{matrix} \!\!> C \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BUCHNER, *B.* 31, 2242; BRAREN, BU., *B.* 34, 987, sowie auch WILLSTÄTTER, *B.* 31, 2503. — *B.* Aus der bei 32° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (δ-Isophenylessigsäure, S. 430) bei zwölfstündigem Kochen mit alkoh. Kali (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 27, 2824, 2827). Durch Erhitzen von Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (Pseudophenylessigsäure, S. 507) mit Wasser auf 150—160° (BR., BU., *B.* 34, 987, 993). Der Äthylester entsteht aus Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester (Pseudophenylessigsäureäthylester, S. 508) durch Erhitzen im evakuierten Bombenrohr auf 150°; man verseift den erhaltenen Ester mit Natriumäthylat und etwas Wasser oder durch alkoh. Kali (BU., LINGG, *B.* 31, 403). β-Isophenylessigsäure entsteht neben Dimethylamin, Jodwasserstoff und Alkohol bei 2-stdg. Kochen von [d-Pseudoekgonin]-äthylester-jodmethylat[1]) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3326) mit verd. Natronlauge (EINHORN, FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 1490).

$$\begin{matrix} H_2C & \text{---} & CH & \text{---} & CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | & & | & & | \\ | & & (CH_3)_2N \cdot I & & CH \cdot OH \\ | & & | & & | \\ H_2C & \text{---} & CH & \text{---} & CH_2 \end{matrix}$$

Entsteht in der gleichen Weise aus [d-Pseudoekgonin]-methylester-jodmethylat, aus [l-Ekgonin]-äthylester-jodmethylat (E., F., *B.* 26, 1491), sowie aus inakt. Pseudoekgonin-methylester-jodmethylat (W., BODE, *B.* 34, 1460). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser); Krystalle (aus Ligroin). F: 55—56° (E., F.; BU., L., *B.* 31, 403). Leicht löslich in Alkohol und Äther, noch leichter in Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser (E., F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,79 \times 10^{-5}$ (ROTHMUND, *B.* 32, 1640), $4,101 \times 10^{-5}$ (ROTH, *B.* 33, 2034). — Wird von $KMnO_4$ in Sodalösung sofort oxydiert (BU., L., *B.* 31, 403). Wird, in der äquivalenten Menge Sodalösung gelöst,

[1]) Zur Bezeichnung „Pseudoekgonin" vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, Tl. III [Berlin und Leipzig 1920], S. 1076.

durch Natriumamalgam zu Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1) (S. 44) reduziert (Br., Bu., *B.* **33**, 687). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung Cycloheptancarbonsäure (S. 12) (E., W., *B.* **27**, 2824, 2829; W., *B.* 31, 2503). Gibt in Eisessig mit 4 At.-Gew. Brom die Tetrabromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzpunkt 194° (S. 45) (Bu., L., *B.* **31**, 2248). Liefert mit dem 8-fachen Gewicht einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temp. die Dibromcycloheptencarbonsäure vom Schmelzpunkt 164° (S. 45) (Bu., L., *B.* **31**, 2248). Geht bei 48-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge in die ölige Cycloheptatriëncarbonsäure (γ-Isophenylessigsäure) über (Bu., L., *B.* **31**, 2248). — $NaC_8H_7O_2$ (Bu., L., *B.* 31, 403). — $AgC_8H_7O_2$. Ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag (Bu., L., *B.* **31**, 403).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester (Pseudophenylessigsäureäthylester) im evakuierten Bombenrohr auf 150° (Buchner, Lingg, *B.* **31**, 402). — Öl. Kp_{15}: 115°.

Amid $C_8H_9ON = C_7H_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf das mittels PCl_5 erhaltene Chlorid der Säure (Einhorn, Willstätter, *B.* **27**, 2828; Buchner, Lingg, *B.* **31**, 403). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus viel Äther). F: 98° (Bu., L.), 101—102° (E., W.).

3. ***Ölige Cycloheptatriencarbonsäure, γ-Isophenylessigsäure*** $C_8H_8O_2$, vielleicht $\begin{matrix}HC:CH\cdot CH\\H_2C\cdot CH:CH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Buchner, *B.* **31**, 2243; sowie auch Willstätter, *B.* 31, 2503. — *B.* Durch 48-stdg. Kochen der bei 71° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (α-Isophenylessigsäure) mit alkoh. Kali (B., *B.* 31, 2242). Durch 48-stdg. Kochen der bei 55—56° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (β-Isophenylessigsäure, S. 429) mit alkoh. Kalilauge (B., Lingg, *B.* **31**, 2249). Bei 48-stdg. Kochen von 5 g der bei 32° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (δ-Isophenylessigsäure, s. u.) mit 12 g KOH in 25 g absol. Alkohol (Einhorn, W., *B.* **27**, 2827). — Öl. Bleibt bei —20° flüssig; Kp_{20}: gegen 160° (E., W.)

Amid $C_8H_9ON = C_7H_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf das mit PCl_5 erhaltene Chlorid der γ-Isophenylessigsäure (Einhorn, Willstätter, *B.* **27**, 2828). — Blätter (aus Wasser oder Äther). F: 90° (E., W.), 94—97° (B., L., *B.* 31, 2249). Leicht löslich in warmem Wasser und in Äther, sehr leicht in Alkohol (E., W.). Färbt sich an der Luft allmählich gelb (B., L.). Lösung in konz. Schwefelsäure hellgelb (B., L.).

4. ***Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 32°, δ-Isophenylessigsäure*** (früher als „p-Methylendihydrobenzoesäure" aufgefaßt) $C_8H_8O_2$, vielleicht $\begin{matrix}HC\cdot CH:CH\\HC\cdot CH:CH\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Buchner, *B.* 31, 2242; sowie auch Willstätter, *B.* **31**, 2503. — *B.* Beim Kochen des Anhydroekgoninäthylester-jodmethylates (Formel I) (Syst. No. 3246) mit verd. Natronlauge (Einhorn, Tahara, *B.* **26**, 329; E., Willstätter, *A.* **280**, 122; W., *A.* **317**, 235). Entsteht auch beim Kochen von Anhydroekgoninmethylbetain (vgl. E., W., *B.* **27**, 2441; W., Müller, *B.* **31**, 2659) (Formel II) (Syst. No. 3246) beim Kochen mit Natronlauge (E., T., *B.* **26**, 325). — Nadeln (aus Ligroin). F: 32°; Kp_{21}: 163,5° (Willstätter, *A.* **317**, 236). Schwer löslich in kaltem

$$\text{I.}\quad\begin{matrix}H_2C & — & CH & — & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ | & (CH_3)_2N\cdot I & | & & CH\\ H_2C & — & CH & — & CH\end{matrix}\qquad\qquad \text{II.}\quad\begin{matrix}H_2C & — & CH & — & CH\\ | & (CH_3)_2N\cdot O\cdot CO & & & CH\\ H_2C & — & CH & — & CH\end{matrix}$$

Wasser, ziemlich löslich in heißem, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 und Petroläther (E., T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,96\times 10^{-5}$ (Rothmund, *B.* **32**, 1640). Die Säure ist im geschmolzenen Zustande hellgelb gefärbt; die Lösungen ihrer Alkalisalze sind ebenfalls von hellgelber Farbe (W., *A.* **317**, 236). — δ-Isophenylessigsäure wird in Sodalösung durch 20 Tle. 4%iges Natriumamalgam bei Zimmertemperatur zu Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1) (S. 44) reduziert (Einhorn, Willstätter, *A.* **280**, 126; Willstätter, *A.* **317**, 208, 236). Dieselbe Säure entsteht auch, wenn man δ-Isophenylessigsäure mit der hundertfachen Menge 4%igen Natriumamalgams auf dem Wasserbade reduziert und das freie Alkali durch verd. Schwefelsäure abstumpft (E., W., *A.* **280**, 128). Reduziert man δ-Isophenylessigsäure in ziemlich konz. wäßr. Lösung unter Zusatz der erforderlichen Menge Soda auf dem Wasserbade mit der 80—100-fachen Menge 4%igen Natriumamalgams, ohne das freie Alkali abzustumpfen, so erhält man die Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (S. 44) (E., W., *A.* **280**, 137; W., *B.* **31**, 2503). δ-Isophenylessigsäure läßt sich in amylalkoh. Lösung durch Natrium zu Cycloheptancarbonsäure (S. 12) reduzieren (Einhorn, Willstätter, *A.* **280**, 98, 142; Willstätter, *B.* 31, 2503). δ-Isophenylessigsäure gibt mit 2 At.-Gew. Brom in Chloroform unter Kühlung eine bei 135° schmelzende Dibromcycloheptadiencarbon-

säure (S. 81) (E., T., *B.* **26**, 331; E., W., *A.* **280**, 124). Gibt mit 4 At.-Gew. Brom in CS_2 unter Kühlung eine bei 174—175° schmelzende Tetrabromcycloheptencarbonsäure (S. 46) (E., W., *A.* **280**, 125; vgl. BU., LINGG, *B.* **31**, 2249). Liefert beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° 4.6-Dibrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4) (S. 49) (E., T., *B.* **26**, 331; E., W., *A.* **280**, 152). Geht bei 12-stdg. Kochen mit alkoh. Kali in die Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56° (β-Isophenylessigsäure, S. 429) und bei noch längerem Kochen mit alkoh. Kali in die ölige Cycloheptatriencarbonsäure (γ-Isophenylessigsäure, S. 430) über (E., W., *B.* **27**, 2824, 2827). — $AgC_8H_7O_2$. Blättchen (E., T., *B.* **26**, 330).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht Anhydroekgoninmethylbetain mit Alkohol und Schwefelsäure und macht ohne Kühlung alkalisch, wodurch Abspaltung von Dimethylamin bewirkt wird (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* **27**, 2453). — Kp: 225—227°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

Amid $C_8H_9ON = C_7H_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf das mit PCl_5 erhaltene Chlorid der Säure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 124). — Blättchen und Nadeln (aus Wasser). F: 125,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

5. ***Phenylessigsäure, α-Toluylsäure*** $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *V.* Als Ester im Neroliöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** II, 1207). — *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von Brombenzol mit Chloressigsäureäthylester und überschüssigem Kupfer auf 180—200°; man verseift ihn mit alkoh. Kali (ZINCKE, *B.* **2**, 738). Phenylessigsäure bezw. Salze derselben entstehen beim Erhitzen von Toluol mit Natrium und Quecksilberdiäthyl im CO_2-Strom (SCHORYGIN, *B.* **41**, 2726), sowie bei der Einw. von CO_2 auf Benzylmagnesiumchlorid in Äther (HOUBEN, KESSELKAUL, *B.* **35**, 2523; ZELINSKY, *B.* **35**, 2694; TIFFENEAU, DELANGE, *C. r.* **137**, 574). Das Nitril entsteht beim Kochen von Benzylchlorid mit alkoh. Kaliumcyanid; man verseift es durch Kochen mit wäßr. Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* **96**, 247; MANN, *B.* **14**, 1645), alkoh. Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 519) oder durch Erhitzen mit mäßig verd. Schwefelsäure (STAEDEL, *B.* **19**, 1951). Phenylessigsäure bildet sich aus β-Chlor-β-äthoxy-styrol (Bd. VII, S. 348) durch Erhitzen mit alkoh. Alkali (NEF, *A.* **308**, 318). Phenylessigsäure entsteht neben Phenylacetamid beim Erhitzen von Acetophenon mit gelbem wäßr. Schwefelammonium im Druckrohr auf 200—220° (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 195; vgl. WILLG., *B.* **21**, 534). Phenylessigsäure erhält man durch Behandlung einer ammoniakalischen Lösung von Phenylchloressigsäure mit Zinkstaub in der Kälte (SPIEGEL, *B.* **14**, 239). Aus Phenylbromessigsäure in Alkohol mit Natriumamalgam (GLASER, RADZISZEWSKI, *Z.* **1868**, 142). Beim Kochen von Mandelsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (CRUM BROWN, *J.* **1865**, 340; *Z.* **1865**, 443). Das Nitril entsteht beim Kochen einer alkoh. Lösung von Mandelsäurenitril mit Hydrazinhydrat (PURGOTTI, *G.* **25** I, 120). Phenylessigsäure bildet sich beim Erhitzen von Phenylglyoxylsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und rotem Phosphor auf 160° (CLAISEN, *B.* **10**, 847). Beim Schmelzen von Atropasäure mit Ätzkali (KRAUT, *A.* **148**, 242). Beim Schmelzen von Phenylmalonsäure (W. WISLICENUS, *B.* **27**, 1094). Aus 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}N \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ durch Kochen mit Natronlauge und Oxydation der abgespaltenen Phenylbrenztraubensäure in kalter alkal. Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd (MAUTHNER, *A.* **370**, 371). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf α-Phenylacetessigester (BECKH, *B.* **31**, 3163). Beim Kochen von Vulpinsäure $\begin{matrix} CO\text{——}O \\ C_6H_5\cdot CH\cdot CO\cdot C:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) mit Barytwasser (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 64). Bei der Pankreasfäulnis von Wolle (E. SALKOWSKI, *H.* **2**, 420; E. SAL., H. SAL., *B.* **12**, 650). Bei lang andauernder Fäulnis von Serumalbumin (H. SAL., E. SAL., *B.* **12**, 649; E. SAL., *H.* **9**, 499), überhaupt bei lang andauernder Fäulnis von Eiweißkörpern (E. SAL., *H.* **9**, 499, 507). — *Darst.* Man erhitzt 100 g rohes, zwischen 210—235° siedendes Benzylcyanid mit 300 g eines Gemisches aus 3 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser, bis die Reaktion beginnt, entfernt dann das Feuer und erwärmt nach Beendigung der sehr heftigen Reaktion nochmals 2—3 Minuten. Man verdünnt nun mit Wasser, saugt die abgeschiedene Phenylessigsäure ab und schüttelt das Filtrat mit Äther aus. Um kein Benzylcyanid zu verlieren, leitet man die bei der Reaktion entweichenden Dämpfe in Wasser (STAEDEL, *B.* **19**, 1951). Durch Einw. von 9,6 g Magnesium auf 50 g in Äther gelöstes Benzylchlorid, Einleiten von CO_2 und Zerlegen des Produktes mit verd. Schwefelsäure (HOUBEN, KESSELKAUL, *B.* **35**, 2523).

Blätter. F: 76,4° (R. SCHIFF, *A.* **223**, 260), 76,5° (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 64; SCHORYGIN, *B.* **41**, 2726), 76,71° (BOGOJAWLENSKI, *C.* **1905** II, 946), 77° (H. SALKOWSKI,

B. **18**, 323), 78° (STOBBE, ZEITSCHEL, *B.* **34**, 1966). Über den Schmelzpunkt von Gemischen der Phenylessigsäure und Hydrozimtsäure vgl. H. SALKOWSKI, *B.* **18**, 321. Kp: 265,5° (korr.) (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 65); Kp_{12}: 144,2—144,8° (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* **20**, 1390). D_4 (fest): 1,228 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612); $D_4^{76,6}$: 1,08443 (R. SCHIFF, *A.* **223**, 260); $D_4^{79,8}$: 1,0809 (EIJKMAN, *R.* **12**, 184); D_4^{83}: 1,0778; D_4^{135}: 1,0334 (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 65). Ausdehnung im flüssigen Zustande: R. SCHIFF, *A.* **223**, 260. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Äther (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 65, 66). Geschwindigkeit der Auflösung in Wasser: BRUNER, TOŁŁOCZKO, *Ph. Ch.* **35**, 286. Dichten der Lösungen von Phenylessigsäure in Toluol: LUMSDEN, *Soc.* **91**, 26. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 660, in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 370. $n_\alpha^{79,8}$: 1,50246; $n_\beta^{79,8}$: 1,51764 (EIJKMAN, *R.* **12**, 184). Absorptionsspektrum in Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1344. Schmelzwärme: BRUNER, *B.* **27**, 2106; ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1242; BOGOJAWLENSKI, *C.* **1905** II, 946. Spezifische Wärme: BOG., *C.* **1905** II, 946. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 930,7 Cal., bei konstantem Volumen: 930,1 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **53**, 367); bei konstantem Druck: 931,8 Cal., bei konstantem Vol.: 931,2 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904** I, 1548; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 926); bei konstantem Druck: 930,2 Cal., bei konstantem Vol.: 929,7 Cal. (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 91; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, S. 926); bei konstantem Druck: 931,5 Cal., bei konstantem Volum: 930,9 Cal. (AUWERS, ROTH, *A.* **373**, 246; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, S. 926). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE *Ph. Ch.* **23**, 310. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}56 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 270), $5{,}02 \times 10^{-5}$ (DITTRICH, *J. pr.* [2] **53**, 368). Leitfähigkeit und Dissoziation bei Verdünnungen von $n/_{32}$ bis $n/_{2048}$ und Temperaturen zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **42**, 529. Elektrische Leitfähigkeit bei Gegenwart von Molybdänsäure: RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* **52**, 400. Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 229. Salzbildung mit NH_3 in Benzol: MICHAEL, HIBBERT, *B.* **40**, 4387. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **69**, 1175. — Erhitzt man Phenylessigsäure im Druckrohr etwa 5 Stunden von 340° langsam auf 370° und dann nach dem Abblasen der Gase weitere 10 Stdn. von 355° auf 375°, so erhält man als Hauptprodukte Toluol und CO_2, daneben entstehen auch α.α'-Diphenylaceton und wenig CO (ENGLER, LÖW, *B.* **26**, 1437). Beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit Glycerin auf etwa 300° entwickeln sich nur Spuren von CO_2 (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). Phenylessigsäure zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von CO_2 (OE. DE C., RAY.). Auch Kohlenoxyd wird in geringer Menge beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit konz. Schwefelsäure gebildet (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 64). Phenylessigsäure gibt bei der Oxydation mit verd. Chromsäure Benzoesäure (ZINCKE, *B.* **2**, 738). Wird von einem Gemenge von Braunstein und verd. Schwefelsäure zu Benzaldehyd, Benzoesäure, Ameisensäure und CO_2 oxydiert (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 68). Gibt in verd. Sodalösung, aber nicht bei Gegenwart von freiem Alkali, bei der Oxydation mit verd. Permanganatlösung Benzaldehyd (MICHAEL, GARNER, *Am.* **35**, 265), während alkal. Permanganatlösung zu Benzoesäure oxydiert (SLAWIK, *B.* **7**, 1055). Bei der Elektrolyse einer angesäuerten wäßr. Lösung von phenylessigsaurem Kalium entstehen geringe Mengen Benzaldehyd und Phenylessigsäurebenzylester (PETERSEN, *C.* **1897** II, 520; vgl. SLAWIK, *B.* **7**, 1052). Bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung von phenylessigsaurem Natrium in Gegenwart von Natriumperchlorat entstehen Benzaldehyd und Benzylalkohol (MOEST, D. R. P. 138442; *C.* **1903** I, 370). Beim Behandeln der Phenylessigsäure mit Chlor im Sonnenlicht erhält man 4-Chlor-phenylessigsäure (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 208). Phenylessigsäure gibt mit Brom in Gegenwart von Quecksilberoxyd in wäßr. Suspension 2-Brom- und 4-Brom-phenylessigsäure (BEDSON, *Soc.* **37**, 94). Bei der Einw. von Brom bei 150° erhält man hauptsächlich inakt. Phenylbromessigsäure (S. 452) (RA., *B.* **2**, 208). Wirkt Brom bei 230—240° auf Phenylessigsäure ein, so bilden sich Benzoesäure und etwas Diphenylmaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2484) (REIMER, *B.* **13**, 747). Einw. von Brom in Gegenwart von rotem Phosphor auf Phenylessigsäure liefert das Bromid der Phenylbromessigsäure, welches mit Alkohol in Phenylbromessigester übergeführt werden kann (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 127). Phenylessigsäure gibt bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temp. 2-Nitrophenylessigsäure und in überwiegender Menge 4-Nitro-phenylessigsäure (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 209; **3**, 648; BEDSON, *Soc.* **37**, 91). Trägt man 50 g Phenylessigsäure in 300 g rote rauchende Salpetersäure unter Kühlung ein und gibt dann, ohne zu kühlen, 300 g konz. Schwefelsäure hinzu, so erhält man 2.4-Dinitro-phenylessigsäure (GABRIEL, R. MEYER, *B.* **14**, 823). Geschwindigkeit der Nitrierung in $95^0/_0$iger Schwefelsäure: MARTINSEN, *Ph. Ch.* **50**, 417. Phenylessigsäure gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 260° Tetraphenylthiophen (Syst. No. 2377) (ZIEGLER, *B.* **23**, 2473). Bei der Destillation von phenylessigsaurem Barium mit Schwefel entsteht neben Thionessal Stilben (FORST, *A.* **178**, 380; vgl. RADZISZEWSKI, *B.* **6**, 390). Das Silbersalz der Phenylessigsäure gibt mit S_2Cl_2 in Äther die Verbindung $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2S_2$ (DENHAM, *Soc.* **95**, 1239). Phenylessigsäure gibt mit Jodwasserstoffsäure

und Phosphor bei 200° die Säure $C_8H_{11}O_3P$ (s. u.) (GUYE, *J.* **1884**, 468). Beim Erhitzen von phenylessigsaurem Ammonium entsteht Phenylacetamid; zur Geschwindigkeit dieser Reaktion vgl. MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1429; MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903** I, 1121. Phenylessigsaures Calcium gibt bei der trocknen Destillation α.α'-Diphenyl-aceton (Bd. VII, S. 445) (POPOW, Ж. **5**, 25; *B.* **6**, 560); auch bei der Destillation von phenylessigsaurem Barium unter ca. 200 mm Druck entsteht α.α'-Diphenyl-aceton (STOBBE, RUSSWURM, SCHULZ, *A.* **308**, 175 Anm.). Phenylessigsäure gibt beim Erhitzen mit Benzol und P_2O_5 Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) (ZINCKE, *B.* **9**, 1771 Anm.). Geschwindigkeit der Veresterung von Phenylessigsäure mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: SHUKOW, *B.* **28**, 3202; GYR, *B.* **41**, 4312; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 8; SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 319; mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GO. *B.* **28**, 3224; SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 478; GO., SUNDE, *B.* **39**, 713; GO., UDBY, *Ph. Ch.* **60**, 741; FITZGERALD, LAPWORTH, *Soc.* **93**, 2172; GO., *Z. El. Ch.* **15**, 8; mit Äthylalkohol in Gegenwart von Pikrinsäure und Trichloressigsäure: GO., SUNDE, *B.* **39**, 716, 717; mit Äthylalkohol in Gegenwart von Salicylsäure-sulfonsäure: GO., UDBY, *Ph. Ch.* **60**, 743; mit Isobutylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GO., *Z. El. Ch.* **15**, 7. Phenylessigsäure kondensiert sich bei Gegenwart von $ZnCl_2$ mit Phenol bei 170—200° zu 4-Oxy-desoxybenzoin (Bd. VIII, S. 165) (WEISL, *M.* **26**, 984). In ähnlicher Weise entstehen mit o-Kresol 4-Oxy-3-methyl-desoxybenzoin (BLAU, *M.* **26**, 1149), mit m-Kresol 4-Oxy-2-methyl-desoxybenzoin (BLAU, *M.* **26**, 1163), mit Brenzcatechin 3.4-Dioxy-desoxybenzoin, mit Resorcin 2.4-Dioxy-desoxybenzoin, mit Hydrochinon 2.5-Dioxy-desoxybenzoin (FIURI, *M.* **26**, 1123, 1133, 1135), mit Pyrogallol 2.3.4-Trioxy-desoxybenzoin (NOELTING, KADIERA, *B.* **39**, 2057). Über die Einw. von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumäthylat und phenylessigsaurem Natrium bei 170° vgl. SCHRÖDER, *A.* **221**, 46. Beim Erhitzen von phenylessigsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid wird α-Phenyl-trans-zimtsäure (F: 172°) (Syst. No. 953) gebildet (OGLIALORO, *G.* **8**, 429; *J.* **1878**, 820), neben α-Phenyl-cis-zimtsäure (Allo-α-phenyl-zimtsäure) (F: 137°) (BAKUNIN, *G.* **27** II, 48). Durch Kondensation von Salicylaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhält man 3-Phenyl-cumarin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot C_6H_5\\O—CO\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2468) und 2-Acetoxy-α-phenyl-zimtsäure (Syst. No. 1090) (OGLIALORO, *G.* **9**, 428; *J.* **1879**, 731). Erhitzt man phenylessigsaures Natrium mit 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und Natronlauge, so erhält man 6-Nitro-3-oxy-α-phenyl-zimtsäure (Syst. No. 1090) (PSCHORR, *B.* **39**, 3122). Beim Erhitzen von phenylessigsaurem Natrium mit 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid entsteht 4-Nitro-3-acetoxy-α-phenyl-zimtsäure (Syst. No. 1090) (PSCHORR). Beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit Phthalsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Benzalphthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C{=}CH\cdot C_6H_5\\ >O\\ CO\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2468) (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1017; GABRIEL, *B.* **18**, 3470). Phenylessigsaures Calcium gibt bei der Destillation mit benzoesaurem Calcium Desoxybenzoin (RADZISZEWSKI, *B.* **6**, 490; **8**, 756). Durch Kochen von Phenylessigsäure mit Anilin erhält man Phenylessigsäure-anilid (A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1225). Phenylessigsäure kondensiert sich mit Diphenylamin in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 180—200° zu 9-Benzyl-acridin (Syst. No. 3092) (DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1565). Phenylessigsäure gibt mit Phenylisocyanat ein krystallinisches Additionsprodukt, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell in Phenylessigsäure-anilid und CO_2 zerfällt, während es durch Wasser, Alkohol, NH_3 unter Rückbildung von Phenylessigsäure zerlegt wird (DIECKMANN, BREEST, *B.* **39**, 3054).

Phenylessigsäure geht, Kaninchen und Hunden innerlich eingegeben, als Phenacetursäure (S. 439) in den Harn über (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *H.* **7**, 162), während sie im menschlichen Organismus in Hippursäure überzugehen scheint (HOTTER, *J. pr.* [2] **38**, 117).

$AgC_8H_7O_2$. Blättchen (aus Wasser) (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 64). — $C_7H_7\cdot CO\cdot O\cdot MgCl + (C_2H_5)_2O$. *B.* Durch Einleiten von CO_2 in eine äther. Lösung von Benzylmagnesiumchlorid (ZELINSKY, *B.* **35**, 2694). Krystallinisch. — $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (KRAUT, *A.* **148**, 243). Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $2H_2O$ (CRUM BROWN, *Z.* **1865**, 443). — $Ba(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Verliert bei 150° $2^1/_2 H_2O$ (GUYE, *J.* **1884**, 468). — $HO\cdot Sc(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser, Alkohol (CROOKES, *Z. a. Ch.* **61**, 372; *C.* **1909** I, 1145). — $Pb(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$ (GUYE). — $C_8H_8O_2 + SbCl_5$. Gelbe Nadeln. Zerfällt beim Umkrystallisieren unter Bildung von Phosgen (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1117). — Methylaminsalz $CH_5N + C_8H_8O_2$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf Phenylessigsäure (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1409). Sehr leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_8H_{11}O_3P$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° (GUYE, *J.* **1884**, 468). — Nadeln (aus Wasser). F: 135—136°.

— $Ag_2C_8H_9O_3P$. — $CaC_8H_9O_3P + 2H_2O$. Fast unlöslich in Wasser. — $BaC_8H_9O_3P + 2H_2O$. Fast unlöslich in Wasser.

Funktionelle Derivate der Phenylessigsäure.

Phenylessigsäure-methylester $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylessigsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 208.) — Flüssig. Kp: 220°; D^{16}: 1,044 (R.). Verseifungsgeschwindigkeit: GYR, *B.* **41**, 4318; FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **95**, 1010. — Zerfällt bei 360° in Toluol, Methylalkohol, Kohlendioxyd, wenig Kohlenoxyd und Methan (ENGLER, LÖW, *B.* **26**, 1440). Durch Erhitzen mit Benzophenonchlorid entstehen Triphenylacrylsäuremethylester (Syst. No. 957) (HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 1799; DAHL, *B.* **29**, 2842) und 1.2-Diphenyl-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 537) (H., V. M., *B.* **28**, 2787; D.; V. M., WEIL, *B.* **30**, 1281).

Phenylessigsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 208). Aus phenylessigsaurem Kalium mit Äthyljodid (HODGKINSON, *Soc.* **37**, 481). Durch Eintröpfeln äther. Benzylmagnesiumchloridlösung in Chlorameisensäureäthylester, neben Tribenzylcarbinol (HOUBEN, *B.* **36**, 3088). — *Darst.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 100 Tln. Phenylessigsäure mit 50 Tln. Alkohol und 5 Tln. konz. Schwefelsäure (VOLHARD, *A.* **296**, 2 Anm.). Durch Behandeln einer Lösung von 50 g Benzylcyanid (S. 441) in 100 g absol. Alkohol mit HCl unter Zusatz von 10 g Wasser (W. WISLICENUS, *A.* **296**, 361). — Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch (RA.). $Kp_{753,2}$: 220° (korr.) (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 135); Kp_{760}: 227,1—227,6° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1175). D_4^4: 1,0555; D_{15}^{15}: 1,0462; D_{25}^{25}: 1,0390 (PE.); D_4^{20}: 1,0333 (BR.); $n_\alpha^{11,7}$: 1,49780; $n_D^{11,7}$: 1,48097; $n_\beta^{11,7}$: 1,51153 (EIJKMAN, *R.* **12**, 278); $n_\alpha^{18,5}$: 1,49530; $n_D^{18,5}$: 1,49921; $n_\gamma^{18,5}$: 1,51718 (BR.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1344. Magnetische Rotation: PE. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. — Phenylessigsäureäthylester gibt bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure 4-Nitro-phenylessigsäure-äthylester (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 209). Liefert in absol. Alkohol mit Stickoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat ein zersetzliches Natriumsalz von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot C(N_2O_2Na)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, das in wäßr. Lösung mit Alkalien unter Abspaltung von CO_2 und Alkohol in das Salz des Benzaldiisonitramins (Bd. VII, S. 232) übergeht (W. TRAUBE, *A.* **300**, 98, 124). Liefert mit Äthylnitrit in Gegenwart von Kaliumäthylat in alkoh.-äther. Lösung das Kaliumsalz des α-Oximino-phenylessigsäure-äthylesters (Syst. No. 1289) (W. WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1934). Phenylessigsäureäthylester gibt mit Äthylnitrat in äther. Lösung bei Gegenwart von Natrium die (nicht in reinem Zustande isolierte) Natriumverbindung des Phenylnitroessigsäureäthylesters (S. 457), die beim Kochen mit Natronlauge in die Natriumverbindung des Phenylisonitromethans (Bd. V, S. 326) übergeht (W. WISLICENUS, ENDRES, *B.* **35**, 1755). Setzt man Phenylessigsäureäthylester mit Äthylnitrat in Gegenwart von Kaliumäthylat in alkoh.-äther. Lösung um, so erhält man (unter Zerfall der primär entstehenden Kaliumverbindung des Phenylnitroessigsäureäthylesters) die Kaliumverbindung des Phenylisonitromethans, neben Kohlensäurediäthylester (W. WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1932). Phenylessigester liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol β-Phenyl-äthylalkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 61; *Bl.* [3] **31**, 674; D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natrium unter Bildung von Essigsäureäthylester, Wasserstoff, phenylessigsaurem Natrium und öligen Produkten (HODGKINSON, *Soc.* **37**, 482). Durch Erwärmen von Phenylessigsäureäthylester mit trocknem Natriumäthylat erhält man α.γ-Diphenyl-acetessigester (Syst. No. 1299) (VOLHARD, *A.* **296**, 2). Durch Erwärmen von Phenylessigester mit Mesityloxyd in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung gewinnt man 1.1-Dimethyl-2-phenyl-cyclohexandion-(3.5) (BORSCHE, *B.* **42**, 4498), mit Benzalaceton analog 1.2-Diphenyl-cyclohexandion-(3.5) (Bo.). Mit Benzalacetophenon kondensiert sich Phenylessigester beim Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylatlösung zu α.β-Diphenyl-γ-benzoylbuttersäure-äthylester (Bo.). Aus Phenylessigsäureäthylester und Ameisensäurephenylester bei Gegenwart von Natrium in absol. Äther entsteht Phenylformylessigsäureäthylester (Syst. No. 1290) (W. W., *A.* **291**, 164). Phenylessigsäureäthylester kondensiert sich in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat mit Zimtsäureäthylester auf dem Wasserbade zu α.β-Diphenylglutarsäure-diäthylester (Bo.). Tropft man zu einer Lösung von 10 g Oxalsäurediäthylester in 40 g trocknem Äther nach Zusatz von 3,2 g Natriumdraht 12 g Phenylessigsäureäthylester, erwärmt kurze Zeit und säuert unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure an, so erhält man Phenyloxalessigsäurediäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1337) (W., W., *B.* **20**, 592; *A.* **246**, 340), den man zweckmäßiger durch Verwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat an Stelle von metallischem Natrium gewinnt (W., W., *B.* **27**, 1092). Tropft man ein Gemisch von 14 ccm Oxalsäurediäthylester und 16 ccm Phenylessigester zu 5 g Natrium und 100 ccm absol. Äther unter Kühlung mit Wasser, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und säuert die wäßr. Lösung an, so erhält man 3.6-Dioxy-2.5-diphenyl-benzochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 480) (FICHTER, *A.* **361**, 381). Phenylessigsäureäthylester gibt mit

Natriumurethan in Äther N-Phenacetyl-urethan (S. 438) (DIEHL, *B.* **36**, 746; RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 452). Reagiert mit Diazobenzolimid in Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von 5-Oxo-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3876) (DIMROTH, LETSCHE, *A.* **335**, 102). Läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Dimethyl-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 523) (KLAGES, HAEHN, *B.* **37**, 1723), durch Phenylmagnesiumbromid in Diphenyl-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 721), durch Benzylmagnesiumbromid in Tribenzyl-carbinol (Bd. VI, S. 723) überführen (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1455).

Phenylessigsäure-propylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus phenylessigsaurem Kalium durch Erhitzen mit Propyljodid in Alkohol (HODGKINSON, *Soc.* **37**, 483). — Kp: 238°; D^{18}: 1,0142. — Gibt mit Natrium Propylacetat, phenylessigsaures Natrium und ölige Produkte.

Phenylessigsäure-isobutylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 247° (HODGKINSON, *Soc.* **37**, 485).

Phenylessigsäure-d-amylester (vgl. Bd. I, 385) $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäure und linksdrehendem Amylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 292). — $Kp_{722,7}$: 265—266°; D_4^{20}: 0,982; n_D^{21}: 1,4872 (G., CH.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung): $[\alpha]_D^{20}$: +4,92° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

Phenylessigsäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid und l-Menthol (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1777). Aus Phenylessigsäurechlorid und l-Menthol in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **369**, 315, 330). Aus Phenylessigsäure (50 g), l-Menthol (50 g) und Schwefelsäure (5 g) beim Erhitzen (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1494). — Flüssigkeit. Kp_{39}: 216° (COHEN, BRIGGS, *P. Ch. S.* No. 254); Kp_{34}: 210° bis 215° (L., H.); Kp_{15}: 197° (T.); $Kp_{0,25}$: 94—95° (R.). $D^{16,5}$: 0,99 (L., H.); D_4^{20}: 0,9874 (T.). $[\alpha]_D^{16,5}$: —68,15° (L., H.); $[\alpha]_D^{20}$: —69,57° (T.); $[\alpha]_D^{20}$ (in Benzol; p = 9,99): —67,57° (R.).

Phenylessigsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäure und Phenol in siedendem Chloroform in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (WEISL, *M.* **26**, 1000). Aus Phenylessigsäurechlorid und Phenol nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1962). Durch Erhitzen von α-Phenoxy-zimtsäure auf 260°, neben β-Phenoxy-styrol (Bd. VI, S. 564) (ST., B.). — Krystalle (aus Äther), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 42° (ST., B.), 35° (korr.) (W.). Kp_7: 158° (korr.) (ST., B.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Äther, leicht in Alkohol, Eisessig und Petroläther (W.).

Phenylessigsäure-benzylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus phenylessigsaurem Kalium und Benzylchlorid in Alkohol (SLAWIK, *B.* **7**, 1056). — Flüssigkeit. Kp: 317—319° (S.); Kp_{160}: 270° (HODGKINSON, *Soc.* **37**, 486). D^{17}: 1,0938 (H.); D: 1,101 (S.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (S.). — Einw. von Natrium: H.

Phenylessigsäure-β-phenäthylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation des β-Phenyl-äthylalkohols (Bd. VI, S. 478) mit Dichromat und verd. Schwefelsäure (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **33**, 1722). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 28°. Kp: ca. 330° (geringe Zers.). Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Methylenglykol-benzoat-phenylacetat $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Kp_{12}: 230° (DESCUDÉ, *C. r.* **134**, 717; *A. ch.* [7] **29**, 529).

Methylenglykol-bis-phenylacetat, Methylen-bis-phenylacetat $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O)_2CH_2$. Kp_{15}: 245—247° (D., *C. r.* **134**, 717; *A. ch.* [7] **29**, 524).

Phenylessigsäure-chlormethylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2Cl$. Kp_{15}: 138° bis 140° (D., *C. r.* **134**, 717).

Phenylessigsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO)_2O$. *B.* Aus dem Chlorid der Phenylessigsäure und ihrem Silbersalz in Gegenwart von Äther (ANSCHÜTZ, *B.* **20**, 1391). Aus dem Chlorid der Phenylessigsäure durch Behandeln mit tertiären Aminen (wie Triäthylamin, Pyridin usw.) in äther. Lösung und nachfolgenden Wasserzusatz; daneben entsteht $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-aceton (Bd. VII, S. 445) (WEDEKIND, *B.* **34**, 2075); bei Verwendung von wasserfreiem $FeCl_3$ an Stelle des tertiären Amins bildet Phenylessigsäureanhydrid das Hauptprodukt der Reaktion (W.). Bei der Zersetzung der aus phenylessigsaurem Silber und S_2Cl_2 in Äther entstehenden Verbindung $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O)_2S_2$ (S. 436) (DENHAM, *Soc.* **95**, 1239). — Prismen (aus Äther). F: 72,5° (A.). — Verbindung mit Jod und Kaliumjodid $5C_{16}H_{14}O_3 + 15I + 3KI$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylessigsäureanhydrid mit Jod und KI auf 50° (CLOVER, *Am.* **31**, 265). Metallglänzende Krystalle.

Diphenacetyl-[d-glycerinsäure]-methylester $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der d-Glycerinsäure (Bd. III, S. 392) und Phenylessigsäurechlorid (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **69**, 111). — Flüssig. Kp_{17}: 266—270°. $D_4^{14,9}$: 1,1975; D_4^{90}: 1,1404. $[\alpha]_D^{14,5}$: —16,06°.

Diphenacetyl-[d-weinsäure]-dimethylester $C_{22}H_{22}O_8 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dimethyl-d-tartrat (Bd. III, S. 510) durch Erhitzen mit Phenylessigsäurechlorid (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 475). — Dickflüssig. D^{17}: 1,223°. $[\alpha]_D^{18}$ +14,5°. Für die Lösung in absol. Alkohol und c = 0,8873 ist $[\alpha]_D^{17}$: +19,7°.

Monophenacetyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B. Man fügt 15 g Phenylessigsäurechlorid tropfenweise zu 75 g* auf dem Wasserbade erhitztem Diäthyl-d-tartrat (Bd. III, S. 512); von nebenbei entstehendem Diphenacetylderivat (s. u.) trennt man durch Behandlung mit Petroläther, in welchem das letztere schwerer löslich ist (MC CRAE, PATTERSON, *Soc.* **77**, 1103). — Dickes Öl. D_4^{36}: 1,1721 $[\alpha]_D^{8,5}$: +31,69°; $[\alpha]_D^{31,5}$: +30,26°; $[\alpha]_D^{99,5}$: +24,02°.

Diphenacetyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{24}H_{26}O_8 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man fügt allmählich 16,5 g Diäthyl-d-tartrat (Bd. III, S. 512) zu 46 g auf 120° erhitztem Phenylessigsäurechlorid, erhitzt bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung weiter und dann noch 20 Minuten auf 140° (MC CRAE, PATTERSON, *Soc.* **77**, 1101). — D_4^{15}: 1,1793; D_4^{55}: 1,1424; D_4^{98}: 1,1024 (MC C., P.); D^{17}: 1,174 (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 476). $[\alpha]_D^{12,5}$: +19,28°; $[\alpha]_D^{30,2}$: +17,91°; $[\alpha]_D^{99,8}$: +9,03° (MC C., P.). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 246.

Diphenacetyl-[d-weinsäure]-dipropylester $C_{26}H_{30}O_8 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Dickflüssig. D^{18}: 1,143; $[\alpha]_D^{18}$: +20,9°, für die Lösung in absol. Alkohol und c = 0,7163 ist $[\alpha]_D^{18}$: +25,2° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 476). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 246.

Phenylessigsäure-[β-amino-äthyl]-ester, β-Phenacetoxy-äthylamin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen von Phenylessigsäure-[β-brom-äthylamid] mit Wasser (ELFELDT, *B.* **24**, 3222). — **Pikrat** $C_{10}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. *Blättchen. F: 137—138°.*

Diphenacetylperoxyd, Phenacetylperoxyd, Phenacetylsuperoxyd $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht aus Phenylessigsäurechlorid und Natriumsuperoxydhydratlösung unter Kühlung (VANINO, THIELE, *B.* **29**, 1727). — Tafeln (aus Äther). F: 41°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_4S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O)_2S_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Phenylessigsäure mit S_2Cl_2 in Äther (DENHAM, *Soc.* **95**, 1239). — Hellgelbe, viscose, schwach riechende Flüssigkeit. Krystallisiert zum Teil in Eis, zersetzt sich im Dampfschrank in Phenylessigsäureanhydrid, SO_2 und Schwefel.

Phenylessigsäure-chlorid, Phenacetylchlorid $C_8H_7OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Phenylessigsäure mit $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 427). Aus Phenylessigsäure in Benzol mit PCl_3 (RUPE, *A.* **369**, 315, 330). Aus Phenylessigsäure mit PCl_5 (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 68; VANINO, THIELE, *B.* **29**, 1727 Anm.). Aus Phenylessigsäure in Chloroform mit PCl_5 (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* **20**, 1389; METZNER, *A.* **298**, 375). — Flüssigkeit. Kp_{250}: 170° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1205); Kp_{23}: 104—105° (SCHOTT, *B.* **29**, 1986); Kp_{17}: 102,5°; Kp_{12}: 95,4° bis 95,8° (A., B.). Kp_{16}: 100—101° (R.); D_4^{20}: 1,16817 (A., B.); D_4^0: 1,1856; D_{15}^{15}: 1,1753; D_{25}^{25}: 1,1674 (P.). Magnetische Rotation: P. — Liefert durch folgeweise Einw. von sublimiertem $FeCl_3$ in CS_2 und von Wasser Phenylessigsäureanhydrid (WEDEKIND, *A.* **323**, 255). Bei der Einw. starker tert. Basen auf Phenylessigsäurechlorid können auftreten: Phenylessigsäureanhydrid (WED., *B.* **34**, 2071, 2075; *A.* **323**, 253), α.α'-Diphenyl-aceton (Bd. VII, S. 445) (WED., *B.* **34**, 2071, 2075, 2076) und die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C - CO - CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C — O — CO \end{array}$$
(Syst. No. 2488) (WED., *A.* **323**, 250; *Chem. N.* **90**, 183; *C.* **1906** I, 369). Phenylessigsäurechlorid kondensiert sich mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ zu Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) (GRAEBE, BUNGENER, *B.* **12**, 1080). Gibt mit Phenol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 80° 4-Oxy-desoxybenzoin (Bd. VIII, S. 165) (WEISL, *M.* **26**, 986); in analoger Weise entsteht mit o-Kresol 4-Oxy-3-methyl-desoxybenzoin (Bd. VIII, S. 183) (BLAU, *M.* **26**, 1151), mit Brenzcatechin 3.4-Dioxy-desoxybenzoin (Bd. VIII,

S. 321), mit Resorcin 2.4-Dioxy-desoxybenzoin (Bd. VIII, S. 320), mit Hydrochinon 2.5-Dioxy-desoxybenzoin (Bd. VIII, S. 321) (FINZI, *M.* **26**, 1125), mit Salicylsäure 4-Oxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1417) (GLASSNER, *M.* **28**, 282).

Phenylessigsäure-amid, Phenylacetamid, Phenacetamid $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben Phenylessigsäure beim Erhitzen von Acetophenon mit gelbem wäßr. Schwefelammonium im Druckrohr auf 200—220° (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 195; vgl. WIL., *B.* **21**, 534). Aus phenylessigsaurem Ammonium durch Erhitzen (MENSCHUTKIN, *B.* 31, 1429; M., KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903** I, 1121). Durch Erhitzen von Phenylessigsäureäthylester mit alkoh. Ammoniak (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* **35**, 856) oder besser mit wäßr. Ammoniak (D: 0,91) (H. MEYER, *M.* **27**, 34). Aus Benzylcyanid (S. 441) durch Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge Wasser auf 250—260° im Druckrohr (BERNTHSEN, *A.* **184**, 318), durch Einleiten von HCl in die Acetonlösung (HENLE, SCHUPP, *B.* **38**, 1371), durch langsames Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bis zum Eintritt der Reaktion (MAXWELL, *B.* **12**, 1764), durch Erhitzen mit alkoh. Kaliumhydrosulfidlösung (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **7**, 99). Bei der Behandlung von Benzylcyanid, gelöst in verd. Alkohol, mit Na_2O_2 unter zeitweiligem Zusatz von Essigsäure, so daß die Reaktion schwach alkalisch bleibt (DEINERT, *J. pr.* [2] **52**, 432). Durch Eintragen des Amids der Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (Pseudophenylessigsäureamid, S. 508) in konz. Schwefelsäure, neben einem öligen Hauptprodukt (BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 985). Aus dem Ammoniumsalz des γ-Phenyl-α-cyan-acetessigsäure-äthylesters bei schnellem Erhitzen auf 150° unter 29 mm Druck, neben γ-Phenyl-α-cyan-acetessigsäure-amid (SMITH, THORPE, *Soc.* **91**, 1904). — *Darst.* Man vermischt 10 g Benzylcyanid mit 15 g Schwefelsäure (D: 1,82), so daß die Temp. nicht über 65—70° steigt, und gießt, sobald die Wärmeentwicklung vorüber ist, Wasser hinzu (PURGOTTI, *G.* **20**, 173, 593 Anm. 2). — Blättchen oder Tafeln. F: 154—155° (WEDDIGE), 155° (REIMER, *B.* **13**, 741), 155—156° (BERNTHSEN), 157° (BRAREN, BUCHNER). Zersetzt sich von 240° an und geht größtenteils zwischen 280° und 290° über (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 252 Anm. 2). Siedet unter 250 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 262° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1217). Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, in Äther (WEDDIGE) und kaltem Benzol (REIMER). Magnetische Rotation: PERKIN. Leitfähigkeit in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 195. Phenylacetamid löst in siedender wäßr. Lösung HgO unter Bildung einer in Nadeln krystallisierenden und bei 208° schmelzenden Verbindung (REIMER). — Phenylacetamid wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung nicht angegriffen (HUTCHINSON, *Soc.* **57**, 957; *B.* **24**, 176). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol in einer Ausbeute von 25—30% β-Phenyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 478) neben anderen Produkten (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **138**, 150). Gibt mit Brom in wäßr. Suspension 2-Brom-phenylacetamid (STEINKOPF, BENEDEK, *B.* **41**, 3597). Trägt man 1 Mol.-Gew. Phenylacetamid in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in 4 Mol.-Gew. Kalilauge bei 20° ein, so erhält man N-Brom-phenacetamid (S. 440) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 384). Behandelt man Phenylacetamid mit 1 Mol.-Gew. Brom und 4 Mol.-Gew. 5%iger Alkalilauge und leitet Wasserdampf in die Mischung, so entsteht Benzylamin neben etwas Brombenzylamin (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2938). Gibt mit höchstkonzentrierter Salpetersäure bei 0° und kurzer Einw. 4-Nitro-phenylacetamid (TAVERNE, *R.* **16**, 254), bei gewöhnlicher Temperatur und längerer Einw. 2.4-Dinitro-phenylessigsäure (TAV., *R.* **17**, 193). Phenylacetamid liefert mit Brom und methylalkoh. Natriummethylat N-Benzyl-carbamidsäuremethylester (Syst. No. 1698) (WEERMAN, JONGKEES, *R.* **25**, 243). — Physiologische Wirkung von Phenylacetamid: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 459. — Kaliumverbindung KC_8H_8ON. *B.* Aus Phenylacetamid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, STAFFORD, *Am.* **28**, 92). Nadelförmige Krystalle.

Phenylessigsäure-methylamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Phenacetiminomethyläther (S. 440) durch Einw. von Methyljodid bei 100—110° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **23**, 143). Aus Phenylessigsäurechlorid und Methylamin in Gegenwart von Kalilauge (TAVERNE, *R.* **16**, 34). — Krystalle (aus Benzol). F: 58° (T., *R.* **16**, 34). Schwer löslich in Wasser und kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (T., *R.* **16**, 35). — Liefert mit höchstkonzentrierter Salpetersäure in der Kälte 4-Nitro-phenylessigsäure-methylamid (T., R., **16**, 35). Durch Einw. von höchstkonzentrierter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temp. entstehen Stickstoffoxydul, Methylnitrat und 2.4-Dinitro-phenylessigsäure (T., *R.* **17**, 194).

Phenylessigsäure-dimethylamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid und Dimethylamin in Gegenwart von Kalilauge (TAVERNE, *R.* **16**, 37). — Krystalle. F: 43,5°; Kp_{10}: 155° (T., *R.* **16**, 38). Löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Wasser (T., *R.* **16**, 37). — Wird durch höchstkonzentrierte Salpetersäure in der Kälte in 4-Nitro-phenylessigsäure-dimethylamid verwandelt (T., *R.* **16**, 38). Durch Einw. von

höchstkonzentrierter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temp. entstehen Dimethylnitramin und 2.4-Dinitro-phenylessigsäure (T., *B.* **17**, 194).

Phenylessigsäure-äthylamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenacetiminoäthyläther (S. 440) mit Äthyljodid bei 100—106° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **23**, 144). — Platten (aus Wasser). F: 73—74°.

Phenylessigsäure-[β-brom-äthylamid] $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid, bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin und Natronlauge (ELFELDT, *B.* **24**, 3222). — Blättchen (aus Benzol). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 2-Benzyl-oxazolin (Syst. No. 4195) und Phenylessigsäure-[β-amino-äthyl]-ester (S. 436).

Phenylessigsäure - diäthylamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid und Diäthylamin (HAUSKNECHT, *B.* **22**, 324). — Blättchen. F: 86°; Kp: 297° (korr.) (H.); Kp_{15}: 167—168° (v. BRAUN, *B.* **36**, 3525).

Phenylessigsäure-[β-brom-propylamid] $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid, bromwasserstoffsaurem β-Brom-propylamin und Natronlauge (ELFELDT, *B.* **24**, 3223). — Nadeln (aus Ligroin). F: 45—46°.

Phenylessigsäure-[γ-brom-propylamid] $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Nädelchen (aus Ligroin). F: 43—44° (ELFELDT, *B.* **24**, 3224). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 2-Benzyl-pentoxazolin $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot O}{CH_2 \cdot N}>C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4195).

Methylen-bis-phenacetamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemenge von (1 Tl.) Methylal (Bd. I, S. 574) und (3 Tln.) Benzylcyanid (S. 441) erst mit einem Gemisch gleicher Volume Eisessig und konz. Schwefelsäure, später mit konz. Schwefelsäure allein, läßt 2—3 Stunden stehen und fällt mit Wasser (HEPP, *B.* **10**, 1650). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Methylal (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 546). — Nadeln (aus Eisessig). F: 205° (H.), 208° (R.). Destilliert größtenteils unzersetzt (H.). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Schwefelkohlenstoff, ziemlich reichlich in kochendem Alkohol und Eisessig (H.). — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure und Braunstein wird quantitativ Phenylessigsäureamid gebildet (H.). Beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit alkoh. Kalilauge im Druckrohr wird Phenylessigsäure abgeschieden (H.).

Äthyliden-bis-phenacetamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt Phenylessigsäureamid mit Acetaldehyd und gibt 2—3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu (BERNTHSEN, *A.* **184**, 318). Beim Sättigen einer Mischung von Benzylcyanid und Acetaldehyd mit HCl unter Kühlung (HENLE, SCHUPP, *B.* **38**, 1371). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 227—228° (B.), 224—225° (H., SCH.). Wenig löslich in Äther und in heißem Wasser, etwas leichter in kochendem Alkohol (B.). — Verdünnte Natronlauge wirkt nicht ein; beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure und wenig Alkohol erfolgt aber Spaltung in Aldehyd und Phenylessigsäure (B.).

N-[α-Oxy-β.β.β-trichlor-äthyl]-phenacetamid, Chloral-phenacetamid $C_{10}H_{10}O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von Phenylacetamid mit wasserfreiem Chloral (PURGOTTI, *G.* **20**, 174). — Schuppen (aus Alkohol). F: 145°.

Trichloräthyliden-bis-phenacetamid $C_{18}H_{17}O_2N_2Cl_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus Benzylcyanid und Chloral, wie Methylen-bis-phenacetamid (s. o.) (HEPP, *B.* **10**, 1651). — Nadeln. Sublimiert beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

N-Acetyl-phenacetamid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von Phenacetiminoäthyläther (S. 440) mit Essigsäureanhydrid (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1423). Beim Kochen von salzsaurem Phenacetamidin (S. 445) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

N-Benzoyl-phenacetamid, N-Phenacetyl-benzamid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzonitril und Phenylessigsäure oder aus Benzylcyanid und Benzoesäure bei 240—260° (COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 6). Neben anderen Produkten bei Einw. von Benzoylchlorid auf N-Phenyl-phenacetamidin in Chloroform (WHEELER, JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 795). — Farblose Prismen (aus Benzol). F: 129—130° (W., J., MC F.).

Symm. Diphenyl-diacetamid $C_{16}H_{15}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2NH$. *B.* Aus 4 g Acetonitril oder besser Benzylcyanid und 13,6 g Phenylessigsäure bei 250° (COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 3, 9). Durch 6-stdg. Erhitzen von N-Phenacetyl-urethan (s. u.) auf 180° (DIELS, *B.* **36**, 747). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (C., Do.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (C., Do.).

N-Phenacetyl-carbamidsäure-äthylester, N-Phenacetyl-urethan $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumurethan und Phenylessigsäureäthylester

in Äther (DIELS, *B.* **36**, 746; RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 452). — Prismen (aus Wasser); Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114—115° (R., P.), 113° (korr.) (D.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform (D.). Löst sich leicht in verd. Kalilauge; mit mehr konz. Kalilauge wird das Kaliumsalz als dicker Krystallbrei gefällt; beim Erwärmen der alkal. Lösung erfolgt Zersetzung unter Bildung von Phenylessigsäure (D.). — N-Phenacetyl-urethan geht bei etwa 6-stdg. Erhitzen auf 180° in symm. Diphenyl-diacetamid (S. 438) über; bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur, sowie beim Erhitzen auf 230° entsteht Cyanursäure (D.). N-Phenacetyl-urethan gibt mit Ammoniak Phenylessigsäure und Phenylacetamid (R., P.).

N-Phenacetyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_{10}H_{11}ONS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylmonothioessigsäure (S. 460) und Methylrhodanid (Bd. III, S. 175) auf dem Wasserbade (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1457). — Prismen (aus Alkohol). F: 133°. Löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren unverändert ausgefällt.

N-Phenacetyl-dithiocarbamidsäure-äthylester $C_{11}H_{13}ONS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylmonothioessigsäure und Äthylrhodanid (Bd. III, S. 175) auf dem Wasserbade (J., *Am. Soc.* **28**, 1457). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 125°.

N-Phenacetyl-dithiocarbamidsäure-benzylester $C_{16}H_{15}ONS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylmonothioessigsäure und Benzylrhodanid (Bd. VI, S. 460) auf dem Wasserbade (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1458). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 123°.

Phenacetaminoessigsäure, Phenacetylglycin, Phenacetursäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *V.* Findet sich normal im Pferdeharn; aus 1 l ließen sich etwa 0,8 g Phenacetursäure isolieren (E. SALKOWSKI, *B.* **17**, 3010). — *B.* Phenylessigsäure geht, Kaninchen und Hunden eingegeben, in den Harn als Phenacetursäure über (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *B.* **12**, 653; *H.* **7**, 162). Bildet sich aus Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) bei subcutaner Injektion an Hunde (DAKIN, *C.* **1909** II, 641), aus γ-Phenylbuttersäure (S. 539) bei interner Verabreichung an Hunde (KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 155), sowie bei subcutaner Injektion ihrer Natriumsalzlösung (D., *C.* **1908** II, 1885), aus γ-Phenyl-vinylessigsäure (Syst. No. 949) bei interner Verabreichung an Hunde (K.), sowie bei subcutaner Injektion des Natriumsalzes im Organismus der Katze (D.), aus β-Oxy-γ-phenylbuttersäure (Syst. No. 1074) bei subcutaner Injektion des Natriumsalzes im Organismus der Katze (D., *C.* **1908** II, 1885), aus β-Benzoyl-propionsäure (Syst. No. 1291) bei interner Verabreichung an Hunde (K.). Aus Phenylessigsäureanhydrid durch Kochen mit Glycin in Benzollösung (HOTTER, *J. pr.* [2] **38**, 98). Aus Phenylessigsäurechlorid durch Schütteln mit stark alkal. Glycinlösung unter guter Kühlung (Ho.). Durch gelindes Erwärmen des Phenacetursäure-äthylesters (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1649). — *Darst.* Man trägt in eine stark alkalisch gemachte, abgekühlte Lösung von 8 g Glycin in Wasser allmählich 15,5 g auf —15° abgekühltes Phenylessigsäurechlorid ein, löst das Reaktionsgemisch dann in Natronlauge (16 g NaOH enthaltend) und fällt durch Salzsäure; der getrocknete Niederschlag wird mit Äther behandelt und die von ihm nicht gelöste Phenacetursäure in heißem Wasser gelöst; die in der Mutterlauge bleibende Säure gewinnt man durch Eindampfen und Behandeln der Krystalle mit starkem Alkohol, welche beigemengtes Phenacetyl-glycyl-glycin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ entfernt (Ho.). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Wasser). Rhombisch bipyramidal (STÖBER, *J. pr.* [2] **38**, 102; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 562). F: 143° (E. S., H. S.), 136° (KL., HA). 1 Tl. Säure löst sich bei 11,2° in 136,2 Tln. Wasser (E. S., H. S.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Chloroform, schwer in heißem Benzol, sehr schwer in reinem Äther (Ho.), fast unlöslich in Ligroin (KL., HA.). Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1165,1 Cal., bei konstantem Druck: 1165,5 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **53**, 355). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}02\times 10^{-4}$ (FRANKE, *Ph. Ch.* **16**, 490). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycin und Phenylessigsäure (E. S., H. S.). Liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd 2-Benzyl-4-benzal-oxazolon $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}N \\ \quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$ (Syst. No. 4284) (ERLENMEYER jun., *B.* **31**, 2239; E. jun., KUNLIN, *A.* **307**, 165; vgl. E. jun., *A.* **337**, 266). — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + H_2O$. Grünlichblaue Blättchen (E. S., H. S.). Krystallographisches: STÖBER. — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Amorpher, fast unlöslicher Niederschlag (E. S., H. S.). — $Ca(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 2H_2O$. Blättchen. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 11,2° in 31,56 Tln. Wasser (E. S., H. S.). — $Zn(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Blättchen. Krystallographisches: STÖBER. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (HOTTER). — $Pb(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich selbst in heißem Wasser (HOTTER).

Phenacetursäure-methylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus phenacetursaurem Silber mit Methyljodid (HOTTER, *J. pr.* [2] **38**, 105). — Säulen (aus Alkohol). Rhombisch (STÖBER, *J. pr.* [2] **38**, 106). F: 86,5°; sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, leicht in warmem Äther und Benzol, unlöslich in CS_2 (H.).

Phenacetursäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus phenacetursaurem Silber mit Äthyljodid (HOTTER, *J. pr.* [2] **38**, 107). Durch Einw. von alkoh. Chlorwasserstoff auf Phenacetursäure-nitril (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1648). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (STÖBER, *J. pr.* [2] **38**, 107). F: 82° (K., HA.), 79° (Ho.). Zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methylester (Ho.).

Phenacetursäure-propylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Blätter (aus Wasser). F: 31° (HOTTER, *J. pr.* [2] **38**, 108).

Phenacetursäure-amid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenacetursäure-methylester mit konz. wäßr. Ammoniak (HOTTER, *J. pr.* [2] **38**, 108). — Tafeln (aus stark verd. Alkohol). Hexagonal (?) (STÖBER, *J. pr.* [2] **38**, 109). F: 174° (H.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in heißem Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Äther und Benzol (H.). — $Hg(C_{10}H_{11}O_2N_2)_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol (H.).

Phenacetyl-glycyl-glycin, Phenaceturyl-aminoessigsäure $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei der Darstellung der Phenacetursäure, aus Glycin und Phenylessigsäure-chlorid in Gegenwart von Natronlauge und wird von der schwerer löslichen Phenacetursäure durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt (HOTTER, *J. pr.* [2] **38**, 102). — Blättchen (aus 20%igem Alkohol). F: 173—174°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in wäßr. Alkalilauge.

Phenacetursäure-nitril $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Schütteln der gemischten Lösungen von 15 g schwefelsaurem Aminoacetonitril in 25 ccm Wasser und von 14 g Phenylessigsäure-chlorid in 25 ccm Benzol mit verd. Natronlauge (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1648). — Nadeln. F: 90,5°. Schwer löslich in heißem Wasser.

α.α-Bis-phenacetamino-propionsäure $C_{19}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH)_2C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid (S. 441) in eine kaltgehaltene Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure in konz. Schwefelsäure (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1600). — Gleicht der α.α-Bis-benzamino-propionsäure (S. 259). F: 145°.

N.N'-Diphenacetyl-äthylendiamin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2-]_2$. Sechsseitige Platten (aus Alkohol). F: 207°; schwer löslich in Alkohol (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 384).

N.N'-Dichlor-N.N'-diphenacetyl-äthylendiamin $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NCl\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N.N'-Diphenacetyl-äthylendiamin und unterchloriger Säure (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 384). — Vierseitige Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 65°.

N-Brom-phenacetamid, Phenacetbromamid $C_8H_8ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Man trägt 1 Mol.-Gew. Phenacetamid in die kalt gehaltene Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in 4 Mol.-Gew. Kalilauge ein (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 384). — Nadeln. F: 123—125° (Ho., VAN D.). Wenig löslich in Äther (Ho., VAN D.). — Verhalten gegen gasförmiges Ammoniak in benzolischer und in ätherischer Lösung: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 254. Wird durch wäßr. Ammoniak, Anilin oder heißen Alkohol in Phenacetamid übergeführt (Ho., VAN D.). Gibt beim Erhitzen mit Alkalilauge Benzylamin (Ho., VAN D.).

N.N'-Dibrom-N.N'-diphenacetyl-äthylendiamin $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NBr\cdot CH_2-]_2$. Hellgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 128°; explodiert bei schnellem Erhitzen oberhalb 150° (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 384).

Phenylessigsäure-amidjodid, Phenacetamidjodid, α.α-Dijod-β-phenyl-äthylamin $C_8H_9NI_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CI_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylcyanid mit Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2543). — Graubräunlich.

Phenylessigsäure-iminomethyläther, Phenacetiminomethyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. Angenehm riechendes Öl. Kp_{20}: 114,5—115° (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 76).

N-[Benzoyl-thiocarbaminyl]-phenacetiminomethyläther $C_{17}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacetiminomethyläther (s. o.) und Benzoylisothiocyanat (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 376). — Nadeln. F: 116—117°.

Phenacetiminoäthyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid $C_{10}H_{13}ON + HCl$ entsteht beim Sättigen eines gutgekühlten Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Alkohol und 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid (S. 441) mit trocknem Chlorwasserstoff; man läßt das Reaktionsgemisch einige Zeit im verschlossenen Gefäß stehen, bringt die sirupöse Masse über Schwefelsäure und dann über Natriumhydroxyd und wäscht die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle mit absol. Äther. Das Hydrochlorid übergießt man mit Äther und gibt konz. Natronlauge hinzu (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1421). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 105—106° (HESSLER, *Am.* **22**, 197), Kp_{15}: 116° (WHEELER, WALDEN, METCALF,

Am. **20**, 76). — Zerfällt bei der Destillation in Benzylcyanid und Alkohol (L.). Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung bei Gegenwart von Phenylhydrazin, N.N-Diphenyl-hydrazin, N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in die entsprechenden Hydrazone des Phenylacetaldehyds überführen (HENLE, *B.* **38**, 1365). Das Hydrochlorid zersetzt sich in wäßr. Lösung leicht in Salmiak und Phenylessigsäureäthylester (L.). Geschwindigkeit dieser Zersetzung: MC CRACKEN, *Am.* **39**, 605. Trägt man das Hydrochlorid in absol. Alkohol ein, der mit NH_3 gesättigt ist, so hält die Lösung nach einigen Tagen Phenacetamidin (S. 445) (L.). Behandelt man das Hydrochlorid mit Hydrazinsulfat und Kalilauge unter Zusatz von Alkohol, so entsteht „Diphenacetdihydrazidin" $C_{16}H_{18}N_4$ (S. 447) und, bei Verwendung von stark überschüssigem Hydrazin, Dibenzyltetrazin-dihydrid (Syst. No. 4026) (PINNER, GÖBEL, *B.* **30**, 1886; *A.* **298**, 19). Bei Einw. von Phenylhydrazin in verd. Essigsäure auf das Hydrochlorid entsteht Phenacetphenylhydrizidoäthyläther $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (HENLE). Das Hydrochlorid gibt mit Alkohol und Aceton Acetondiäthylacetal (REITTER, HESS, *B.* **40**, 3023). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Flache Nadeln. Erweicht bei 60°, schmilzt bei etwa 85° und zerfällt dabei völlig in Äthylchlorid und Phenacetamid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Benzol und Äther (L.).

N-Benzoyl-phenacetiminoäthyläther $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Öl. Kp_{13}: 215—216° (WHEELER, WALDEN, METCALF, *Am.* **20**, 76). — Zersetzt sich unter Bildung von Benzamid und Phenylessigsäureäthylester (WH., WA., M.).

N-[Benzoyl-thiocarbaminyl]-phenacetiminoäthyläther $C_{18}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 140—141° (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 376).

Phenylessigsäure-nitril, Phenacetonitril, Benzylcyanid $C_8H_7N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumcyanid (CANNIZZARO, *A.* **96**, 247). Aus N.N'-Diphenacetyl-hydrazin bei 1-stdg. Erhitzen auf 300° (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 378). Beim Erhitzen des Dinitrils der höher schmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure (Syst. No. 993) in Gegenwart von Palladium bei 100—110 mm Druck und 230—250° (neben anderen Produkten) (KNOEVENAGEL, BERGDOLT, *B.* **36**, 2861). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Mandelsäurenitril mit Hydrazinhydrat (PURGOTTI, *G.* **25 I**, 120). Beim Erhitzen von Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid (Syst. No. 1695) mit KCN auf 130—230° (v. MEYER, *C.* **1909 II**, 1801). — Beim Behandeln der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus) (A. W. HOFMANN, *B.* 7, 518) oder der Gartenkresse (Lepidium sativum) (A.W. HOF., *B.* 7, 1293) mit Wasserdampf, durch Spaltung des in diesen Pflanzen enthaltenen Glykosids Glykotropäolin (Syst. No. 4776) (GADAMER, *Ar.* **237**, 116; *B.* **32**, 2337). — *Darst.* In eine erwärmte Lösung von 60 g 99%igem Kaliumcyanid in 55 g Wasser gießt man allmählich ein Gemisch von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol und erhitzt 3 Stdn. auf dem Sandbade (MANN, *B.* **14**, 1645).

Flüssigkeit. F: —24,6° (korr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp_{760}: 233—234° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1206); Kp_{755}: 231—232° (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 124); Kp: 231,7° (korr.) (A. W. HO., *B.* 7, 519); Kp_{12}: 107—107,4° (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* **20**, 1390). D_4^0: 1,0345; D_4^{25}: 1,0148 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 226); D_4^0: 1,0325; D_4^{25}: 1,0125 (W., *Ph. Ch.* **65**, 138); D_4^4: 1,0296; D_{15}^{15}: 1,0214; D_{25}^{25}: 1,0154 (PERKIN); D^8: 1,0155 (RADZISZEWSKI, *B.* **3**, 198); $D_4^{17,5}$: 1,0171 (EIJKMAN, *R.* **12**, 185); D^{18}: 1,0146 (A. W. HO., *B.* **7**, 519); $D_4^{20,2}$: 1,0176 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218); $D_0^{23,1}$: 1,0166; $D_4^{70,0}$: 0,9775 (FALK, *Am. Soc.* **31**, 811). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 49. Ionisierungsvermögen: W., *Ph. Ch.* **54**, 189. $n_\alpha^{16,9}$: 1,52133; $n_D^{16,9}$: 1,52570; $n_\beta^{16,9}$: 1,53705 (FALK, *Am. Soc.* **31**, 811); $n_\alpha^{17,5}$: 1,52033; $n_D^{17,5}$: 1,50144; $n_\beta^{17,5}$: 1,53585 (EIJKMAN, *R.* **12**, 185); $n_\alpha^{20,2}$: 1,51977; $n_D^{20,9}$: 1,52422; $n_\gamma^{20,9}$: 1,54552 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218); n_D^{25}: 1,52105 (W., *Ph. Ch.* **59**, 394). Veränderung der Brechungsindices mit der Temp.: FALK. Innere Reibung: W., *Ph. Ch.* **55**, 226. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1023,8 Cal., bei konstantem Volum: 1023 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 127). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **69**, 1244. Elektrisches Leitvermögen: W., *Ph. Ch.* **46**, 154, 179; SCHLUNDT, *C.* **1901 I**, 1135. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 179; SCHLUNDT. Elektrische Absorption: DRUDE.

Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 786. Beim Behandeln der Lösung von Benzylcyanid in Äther (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 114) oder in Xylol (LEES, THORPE, *Soc.* **91**, 1287) mit Natrium entsteht β-Imino-α.γ-diphenyl-buttersäure-nitril $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1299). Durch 6—8-stdg. Erhitzen von Benzylcyanid mit trocknem Natriumäthylat auf 160—170° bildet sich Kyanbenzylin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\langle{}^{N=\!=\!=C\cdot CH_2\cdot C_6H_5}_{C(C_6H_5)\cdot C(:NH)}\rangle NH$ (Syst. No. 3577) (WACHE, *J. pr.* [2] **39**, 258; HERFELDT, *J. pr.* [2] **53**, 246). Benzylcyanid gibt beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung als primäres Prod. β-Imino-α.γ-diphenyl-buttersäure-nitril, das

bei längerem Erwärmen der Reaktionslösung je nach der Dauer des Erhitzens mehr oder weniger vollständig in α.γ-Diphenyl-acetessigsäure-nitril und Kyanbenzylin übergeht (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1913, 1930). Die Reduktion von Benzylcyanid mit Natrium und Alkohol liefert β-Phenäthylamin (LADENBURG, *B.* **19**, 782). Benzylcyanid liefert beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung β-Phenäthylamin (BERNTHSEN, *A.* **184**, 304; SPICA, *G.* **9**, 555; *J.* **1879**, 440), neben Di-β-phenäthyl-amin und Tri-β-phenäthyl-amin (SPICA). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Brom bei 120—130° wesentlich Phenylbromacetonitril $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$ und daneben Phenylbromacetimidbromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C(:NH)Br$ (REIMER, *B.* **14**, 1797). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf Benzylcyanid bei ca. 170° werden Diphenyl-maleinsäure-dinitril $C_6H_5 \cdot C(CN):C(CN) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 994) und geringe Mengen einer dem Dinitril anscheinend isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 228° gebildet (REI., *B.* **13**, 742; **14**, 1800). Diphenylmaleinsäuredinitril entsteht auch, wenn man Benzylcyanid in Alkohol mit 2 At.-Gew. Jod und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat behandelt (CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 288). Benzylcyanid reagiert mit Jodwasserstoffsäure unter Bildung von α.α-Dijod-β-phenyl-äthylamin (BILTZ, *B.* **25**, 2543). Beim Behandeln von Benzylcyanid mit NO und alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht das Natriumsalz des Diisonitraminobenzylcyanids (s. bei Benzoylameisensäure, Syst. No. 1289) (W. TRAUBE, *A.* **300**, 127). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf die gekühlte alkoh. Lösung von Benzylcyanid in Gegenwart von Natriumäthylat (A. MEYER, *B.* **21**, 1314) oder bei Einw. von Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung auf Benzylcyanid (A. MEYER, FROST, *A.* **250**, 163) entsteht das Natriumsalz des α-Oximino-phenylessigsäure-nitrils (Syst. No. 1289). Trägt man in ein Gemisch äquimolekularer Mengen Benzylcyanid und Äthylnitrat unter Kühlung alkoh. Natriumäthylatlösung ein, so bildet sich das Natriumsalz des Phenylisonitroacetonitrils (W. WISLICENUS, ENDRES, *B.* **35**, 1757). Durch Eintragen von Benzylcyanid in Salpetersäure (D: 1,5) erhält man 4-Nitrobenzylcyanid (GABRIEL, *B.* **14**, 2342; H. SALKOWSKI, *B.* **17**, 507); daneben entstehen geringe Mengen 2- und 3-Nitro-benzylcyanid (H. SAL.). Benzylcyanid gibt in alkoh.-wäßr. Lösung bei 40—50° mit Hydroxylamin Phenacetamidoxim (S. 446) (KNUDSEN, *B.* **18**, 1068). Benzylcyanid wird durch Kochen mit wäßr. Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* **96**, 247; MANN, *B.* **14**, 1645) oder alkoh. Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 518) oder durch Erhitzen mit einem Gemisch von 3 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser (STAEDEL, *B.* **19**, 1951) zu Phenylessigsäure, dagegen bei vorsichtigen Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Wärme (MAXWELL, *B.* **12**, 1764; PURGOTTI, *G.* **20**, 173, 593 Anm. 2), beim Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge Wasser im Druckrohr auf 250—260° (BERNTHSEN, *A.* **184**, 318) oder beim Erhitzen mit alkoh. Kaliumhydrosulfidlösung (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **7**, 99) zu Phenacetamid (S. 437) verseift. Phenacetamid entsteht auch bei der Einw. von HCl auf die Lösung von Benzylcyanid in Aceton (HENLE, SCHUPP, *B.* **38**, 1371), sowie neben Phenylessigsäure durch Behandeln der verd. alkoh. Lösung von Benzylcyanid mit Na_2O_2 in der Kälte unter zeitweiliger Zugabe von Essigsäure bis zur schwach alkal. Reaktion (DEINERT, *J. pr.* [2] **52**, 431). Benzylcyanid reagiert in alkoh. Lösung in Gegenwart von Ammoniak mit H_2S unter Bildung von Phenylthioacetamid (S. 460) (BERNTHSEN, *B.* **8**, 691; *A.* **184**, 292; vgl. COLOMBO, SPICA, *G.* **5**, 124; *B.* **8**, 821). Erwärmt man ein Gemisch von Benzylcyanid und festem Natriumhydroxyd gelinde mit Methyljodid, so resultiert Hydratropasäurenitril (S. 525) (V. MEYER, *A.* **250**, 123; vgl. OLIVERI, *G.* **18**, 574). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid, 1 Mol.-Gew. Methylenjodid und 2 Mol.-Gew. festem Natriumhydroxyd erhält man α.α'-Diphenyl-glutarsäure-dinitril (Syst. No. 993) (ZELINSKY, FELDMANN, *B.* **22**, 3290). Benzylcyanid liefert mit äquimolekularen Mengen von festem Natriumhydroxyd und Benzylchlorid α-Phenyl-hydrozimtsäure-nitril (Syst. No. 952) (V. MEYER, JANSSEN, *A.* **250**, 128, 129; vgl. A. MEYER, *B.* **21**, 1308); bei Anwendung der doppelten Menge Natriumhydroxyd und Benzylchlorid wird bei ca. 170° α-Phenyl-zimtsäure-nitril (Syst. No. 942) gebildet (V. ME., JAN., *A.* **250**, 129). Bei kürzerem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid, 1 Mol.-Gew. Benzalchlorid und 2 Mol.-Gew. festem Natriumhydroxyd entsteht α-Phenyl-zimtsäure-nitril (V. ME., NEURE, *A.* **250**, 155). Über die Umsetzung von Benzylcyanid mit Benzalchlorid und Kaliumcyanid s. S. 444. Äquimolekulare Mengen Benzylcyanid und Benzophenonchlorid kondensieren sich bei 215—220° zu Triphenylacrylsäurenitril (Syst. No. 957) (HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 2785). Durch Kondensation von Benzylcyanid mit Nitrosobenzol in Alkohol bei Gegenwart von Sodalösung erhält man das Anil des Benzoylcyanids $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CN$, neben dem Anil des Benzoylameisensäureamids $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (SACHS, BRY, *B.* **34**, 499; S., GOLDMANN, *B.* **35**, 3330). Über die Einw. von m-Dinitro-benzol + Natriumäthylat auf Benzylcyanid vgl. REISSERT, *B.* **37**, 838. Sättigt man ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Benzylcyanid und absol. Alkohol mit HCl, läßt das Reaktionsgemisch einige Zeit im verschlossenen Gefäß stehen und bringt das sirupöse Reaktionsprodukt dann über Schwefelsäure und Natriumhydroxyd, so erhält man salzsauren Phenacetiminoäthyläther (S. 440) (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1421). Aus Benzylcyanid und Äthylmercaptan entsteht beim Einleiten von HCl salzsaurer Phenylisothioacetamid-S-äthyläther (S. 461) (BERNTHSEN, *A.* **197**, 347). p-Nitroso-phenol reagiert mit Benzylcyanid in Alkohol bei

Gegenwart von Natronlauge unter Bildung des 4-Oxy-phenylimids des Benzoylcyanids $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CN$ (Syst. No. 1849) (SACHS, GOLDMANN, *B.* 35, 3348; vgl. S., D. R. P. 121974; *C.* 1901 II, 70). Durch Behandlung von Benzylcyanid mit Methylal in Gegenwart von Mineralsäure läßt sich Methylen- bis-phenacetamid (S. 438) darstellen (HEPP, *B.* 10, 1650; RIEDEL, *J. pr.* [2] 54, 546). Beim Sättigen einer Mischung von Benzylcyanid und Acetaldehyd mit HCl entsteht Äthyliden-bis-phenacetamid (S. 438) (HENLE, SCHUPP, *B.* 38, 1371). Chloral reagiert mit Benzylcyanid bei Gegenwart von Schwefelsäure unter Bildung von Trichloräthyliden-bis-phenacetamid (S. 438) (HEPP, *B.* 10, 1651). Benzylcyanid gibt mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung (V. MEYER, *A.* 250, 124; V. ME., FROST, *A.* 250, 157) oder wäßr.-alkoh. Natronlauge (WALTHER, *J. pr.* [2] 53, 454) oder Piperidin (KNOEVENAGEL, D. R. P. 91132; *C.* 1898 I, 228) α-Phenylzimtsäure-nitril. Mit 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid reagiert Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat bei längerem Stehen unter Bildung von α.β.α'-Triphenyl-glutarsäure-dinitril (HENZE, *B.* 31, 3060). Versuch zur Kondensation von Benzophenon mit Benzylcyanid bei Gegenwart von Natriumäthylat: STOBBE, ZEITSCHEL, *B.* 34, 1967. Durch Kondensation von Benzylcyanid mit Desoxybenzoin bei Gegenwart von wenig alkoh. Natriumäthylatlösung gewinnt man α.β.γ-Triphenyl-crotonsäure-nitril (Syst. No. 957) (RIEDEL, *J. pr.* [2] 54, 547). Benzylcyanid liefert mit Salicylaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung 2-Oxy-α-phenylzimtsäure-nitril (Syst. No. 1090) (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* 37, 3163). Gibt beim Erhitzen mit Salicylaldehyd auf 240° 3-Phenyl-cumarin $C_6H_4<\begin{matrix}O \cdot CO\\ CH:C \cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2468) (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] 61, 194). Mit Ameisensäureester kondensiert sich Benzylcyanid in Äther bei Gegenwart von Natrium (W. WISLICENUS, *A.* 291, 202) oder alkoholfreiem Natriumäthylat (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 331) zu α-Formylbenzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH(CHO) \cdot CN$ (Syst. No. 1290). Erhitzt man Benzylcyanid mit Essigsäure auf 260° im Druckrohr, so resultiert symm. Diphenyl-diacetamid (S. 438) (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 8). Mit Essigester reagiert Benzylcyanid bei Anwesenheit alkoh. Natriumäthylatlösung unter Bildung von α-Phenyl-acetessigsäure-nitril (Syst. No. 1291) (BECKH, *B.* 31, 3160; WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 343). Benzylcyanid gibt mit Acetylbromid in CS_2-Lösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ 3-Acetyl- und 4-Acetylbenzylcyanid (KUNCKELL, *B.* 39, 3145), mit Chloracetylchlorid unter gleichen Bedingungen 2-Chloracetyl-, 3-Chloracetyl- und 4-Chloracetyl-benzylcyanid (KU., *B.* 41, 3047). Durch Erhitzen von Benzoesäure mit Benzylcyanid auf 240—260° gewinnt man N-Benzoyl-phenacetamid (S. 438) (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 8). Mit Benzoesäureäthylester kondensiert sich Benzylcyanid bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther zu ms-Cyan-desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (Syst. No. 1299) (v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 116; WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 308). Benzylcyanid gibt in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung mit Benzonitril ms-Cyan-desoxybenzoin-imid $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, ms-Cyan-desoxybenzoin und das 6-Imino-2.4.5-triphenyl-pyrimidin-dihydrid $C_6H_5 \cdot C<\begin{matrix}C(C_6H_5) - N\\ C(:NH) \cdot NH\end{matrix}>C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3377), neben Äthylamin (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* 91, 591; vgl. WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 323). Mit o-Tolunitril kondensiert sich Benzylcyanid bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung zu 2-Methyl-ms-cyandesoxybenzoin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* 91, 588). Benzylcyanid reagiert mit Phenylessigsäure bei 250° unter Bildung von symm. Diphenyldiacetamid (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 9). Aus Phenylessigsäureäthylester und Benzylcyanid erhält man bei Gegenwart von Natriumäthylat α.γ-Diphenyl-acetessigsäure-nitril (v. MEYER, *J. pr.* [2] 52, 115; WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 348). Behandelt man ein Gemisch äquimolekularer Mengen Zimtsäureester und Benzylcyanid ohne zu kühlen mit festem Natriummethylat, so entsteht β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 993) (AVERY, MC DOLE, *Am. Soc.* 30, 596). Durch Einw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen Zimtsäureäthylester und Benzylcyanid unter Eiskühlung wurde der Äthylester der β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ erhalten, während beim Erwärmen auf dem Wasserbade neben diesem eine Verbindung $C_6H_5 \cdot (CN)C<\begin{matrix}CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\\ CH(C_6H_5) \cdot CH_2\end{matrix}>CO$ (s. bei Zimtsäureäthylester, Syst. No. 948) entsteht (ERLENMEYER jun., *B.* 33, 2006). Die Reaktion zwischen Natriummethylat, Benzylcyanid und Zimtsäureäthylester bei 140° führt zu der Verbindung $C_{26}H_{31}O_3N$ (s. bei Zimtsäureäthylester, Syst. No. 948) (AVERY, MC DOLE, *Am. Soc.* 30, 598). Benzylcyanid vereinigt sich mit α-Phenyl-zimtsäurenitril in Gegenwart von etwas Natriumäthylat zum α.β.α'-Triphenyl-glutarsäure-dinitril (HENZE, *B.* 31, 3060). Bei der Kondensation äquimolekularer Mengen Benzylcyanid und Oxalester mittels alkoh. Natriumäthylatlösung in der Kälte resultiert Phenyl-cyan-brenztraubensäureester (Syst. No. 1337) (E. ERLENMEYER jun., *B.* 22, 1483; *A.* 271, 173). Die Kondensation von 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid und 1 Mol.-Gew.

Oxalester mittels alkoh. Natriumäthylatlösung in der Wärme führt zum Diphenylketipinsäure-dinitril $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1360) (VOLHARD, *A.* **282**, 9). Bei der Kondensation von Benzylcyanid mit Natriumcyanessigester entsteht β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester, ferner eine sodalösliche Verbindung $C_{21}H_{18}ON_4$ (S. 445), sowie ein sodalösliches Öl, das beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3$ (S. 445) liefert (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1906, 1916). Beim Eintragen von Natriumäthylat in ein Gemisch aus Benzylcyanid und Bernsteinsäureester (+ absol. Äther) entsteht eine kleine Menge β.β'-Dioxy-α.α'-diphenyl-korksäure-dinitril (Syst. No. 1360) (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 390). Kondensation mit Fumarsäureester: HENZE, *B.* **33**, 966. — Kondensiert man Benzylcyanid mit Phthalsäure-diäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat und zersetzt das in Wasser gelöste Reaktionsprodukt mit Säure, so erhält man Cyanbenzalphthalid $C_6H_4<\begin{matrix}C=C(CN)\cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2619) (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 330). Dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen von Benzylcyanid mit Phthalsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* **18**, 1264). Benzylcyanid reagiert bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Bromcyan unter Bildung von α-Brom-benzylcyanid und Diphenylmaleinsäuredinitril (v. BRAUN, *B.* **36**, 2652). Erwärmt man äquimolekulare Mengen von Benzylcyanid und Mandelsäurenitril bei Gegenwart von Kaliumcyanid längere Zeit auf 50—60°, so erhält man ein Gemisch der beiden stereoisomeren symm. α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitrile (Syst. No. 993) (CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 294). Ein Gemisch dieser beiden Dinitrile entsteht auch beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid mit 1 Mol.-Gew. Benzalchlorid und 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanid in wäßr.-alkoh. Lösung (CH., KN., *B.* **25**, 292). Durch Eintragen von 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid in eine kalt gehaltene Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure in konz. Schwefelsäure erhält man α.α-Bis-phenacetamino-propionsäure (S. 440) (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1600). — Benzylcyanid gibt bei der Kondensation mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C[:C(CN)\cdot C_6H_5]\cdot CH\\ CO\text{———}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[CH(CN)\cdot C_6H_5]:CH\\ CO\text{———}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 1420) (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3689). Benzylcyanid verbindet sich mit salzsaurem Anilin bei 220—240° zu salzsaurem N-Phenyl-phenacetamidin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5 + HCl$ (Syst. No. 1611) (BERNTHSEN, *A.* **184**, 345). N-Phenyl-phenacetamidin entsteht auch beim Eintragen von Natrium in eine Benzollösung von Benzylcyanid und Anilin (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 127). Durch Kondensation von Benzylcyanid mit p-Nitroso-dimethylanilin in heißer alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Alkalilauge entsteht das p-Dimethylamino-phenylimid des Benzoylcyanids $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$; bei längerem Erhitzen oder bei Anwesenheit von zu viel Alkali bildet sich eine Verbindung $C_{14}H_{14}ON_2$ (s. Syst. No. 1671 bei p-Nitroso-dimethylanilin) (EHRLICH, SACHS, *B.* **32**, 2344; vgl. S., D. R. P. 109486; *C.* **1900** II, 407). Benzylcyanid reagiert mit Diphenylformamidin $C_6H_5\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ bei 150° unter Bildung von $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1652) (DAINS, *B.* **35**, 2506). Beim Erhitzen von Benzylcyanid mit Anthranilsäure auf 145° entsteht 4-Oxo-2-benzyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3572) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 20). Flavindulinium-bromid (Syst. No. 3493) kondensiert sich mit Benzylcyanid in Alkohol bei Zusatz von Natronlauge zu der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3660) (SACHS, BARGELLINI, *B.* **38**, 1744). Benzylcyanid reagiert sehr lebhaft mit Zinkdiäthyl unter Bildung von 2.4.6-Tribenzyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3818), Benzacin $C_{32}H_{27}ON_3$ (S. 445) und anderen Verbindungen (FRANKLAND, TOMPKINS, *Soc.* **37**, 569).

[Formel: N; N; :C(CN)·C_6H_5; C_6H_5]

Verbindung von Benzylcyanid mit Jodwasserstoff $C_8H_7N + 2HI$ = Phenacetamidjodid (S. 440). — Benzylcyanid-kupferchlorür $2C_8H_7N + CuCl$. Weiße Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 787). — $C_8H_7N + BF_3$. *B.* Beim Einleiten von BF_3 in Benzylcyanid (PATEIN, *C. r.* **113**, 86).

Verbindung $C_{28}H_{20}O_7N_6$. *B.* Man kondensiert m-Dinitro-benzol und Benzylcyanid mittels Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temp., versetzt die Lösung, nachdem sie kirschrot geworden ist, mit der berechneten Menge Salzsäure und destilliert den Alkohol und die flüchtigen Nebenprodukte mit Wasserdampf ab; es hinterbleibt ein beim Erkalten erstarrendes Öl (REISSERT, *B.* **37**, 838). — Spröde, rotbraune, amorphe Masse. Sintert bei 50°, zersetzt bei ca. 97°. Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich in Benzol, Äther, schwer in Ligroin und Wasser. Stark elektrisch.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3N_2 = \begin{matrix}(NC)(C_6H_5)CH\cdot CO\cdot CH\cdot C(C_6H_5)(CN)\\ CH_2\text{———}CO\end{matrix}>O$ (?). *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid und je 1 Mol.-Gew. Fumarsäureester und Natriumäthylat in Alkohol;

man säuert nach Beseitigung des Alkohols an (HENZE, *B.* 33, 966). — Krystalle (aus Essigester). F: 204—205°. Leicht löslich, außer in Äther und Petroläther. Löst sich in Natronlauge zu einer Säure, deren in Wasser schwer lösliches Mononatriumsalz Nädelchen oder Tafeln bildet, während das in Wasser sehr leicht lösliche Dinatriumsalz aus Alkohol in büschelförmigen Nadeln krystallisiert. Der Methylester dieser Säure scheidet sich aus Methylalkohol + Äther in Täfelchen vom Schmelzpunkt: 156° ab. Das Oxim des Esters krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln, die sich bei 170° bräunen und bei 179—180° unter Zersetzung schmelzen.

Verbindung $C_{21}H_{18}ON_4$. *B.* Aus Natriumcyanessigester in Alkohol mittels Benzylcyanids, neben β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester und der Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3$ (s. u.) (ATKINSON, THORPE, *Soc.* 89, 1918). — Nadeln (aus Eisessig). F: 335°. Bildet ein krystallinisches Kaliumsalz.

Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3$. *B.* Man erwärmt äquimolekulare Mengen Benzylcyanid und Natriumcyanessigester in Alkohol 5 Stdn. auf dem Wasserbade, säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure an und extrahiert das dabei erhaltene schwere Öl mit Äther; die äther. Lösung wäscht man mit Wasser und dann mit verd. Sodalösung, wobei saure Produkte dem Äther entzogen werden, unverändertes Benzylcyanid und β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester gelöst bleiben. Die Sodalösung säuert man an und behandelt die ölige, teilweise erstarrende Ausscheidung mit Äther, in welchem das feste Produkt (Verbindung $C_{21}H_{18}ON_4$, s. o.) unlöslich ist. Die so erhaltene äther. Lösung hinterläßt ein dickes Öl, das sich in Sodalösung löst. Dieses Öl gibt beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure die Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3$ (ATKINSON, THORPE, *Soc.* 89, 1919). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Unlöslich in Alkali und in konz. Salzsäure.

Verbindung $C_{32}H_{27}ON_3$ (Benzacin). *B.* In geringer Ausbeute bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Benzylcyanid, neben 2.4.6-Tribenzyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3818) (FRANKLAND, TOMPKINS, *Soc.* 37, 569). — Krystalle. F: 150°. Indifferent.

Phenylessigsäure-amidin, Phenacetamidin, Phenäthenylamidin $C_8H_{10}N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Phenacetiminoäthyläther (S. 440) mit einer Lösung von NH_3 in absol. Alkohol (LUCKENBACH, *B.* 17, 1423). Das thioschwefelsaure Salz entsteht beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Phenylthioacetamid an der Luft (BERNTHSEN, *A.* 184, 321). Das salzsaure Salz entsteht bei mehrtägiger Einw. von Quecksilberchlorid auf eine alkoh., mit Ammoniak versetzte Lösung von Phenylthioacetamid (B., *A.* 184, 340). Zur Gewinnung der freien Base verreibt man das salzsaure Salz mit konz. Natronlauge unter Kühlung (LU.). — Nädelchen oder Blättchen (aus Benzol). F: 116—117,5° (?) (B.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in Benzol, wenig in Äther; leicht löslich in verd. Kalilauge (B.). Zieht CO_2 aus der Luft an (B.). Sehr unbeständig, namentlich in Lösungen; zerfällt durch Wasser langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen in NH_3 und Phenacetamid (B.). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht N-Acetyl-phenacetamid (S. 438), während aus freiem Phenacetamidin und Essigsäureanhydrid in der Kälte sich N.N'-Diacetyl-phenacetamidin (s. u.) bildet (LU.). — $C_8H_{10}N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.; LU.). — $C_8H_{10}N_2 + H_2SO_4$. Tafeln. Zerfließlich an feuchter Luft. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — Thioschwefelsaures Salz $2C_8H_{10}N_2 + H_2S_2O_3$. Prismen oder Nadeln. Monoklin prismatisch (v. RATH, *A.* 184, 323; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 558). Zersetzt sich etwas bei ca. 150—155° und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 197—198° (B.). Sehr wenig löslich in Äther und kaltem Alkohol, wenig in heißem Alkohol und kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser (B.). — $C_8H_{10}N_2 + HNO_2$. Krystalle (aus Wasser) (LOSSEN, *A.* 265, 165). — $C_8H_{10}N_2 + HNO_3$. Tafeln (LO.). — Acetat $C_8H_{10}N_2 + C_2H_4O_2$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195,5°; leicht löslich in Alkohol und Wasser (B.). — Oxalat $2C_8H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. Prismen oder Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Äther, leichter in Wasser (B.). — $2C_8H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (LU.).

N.N'-Dimethyl-phenacetamidin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Phenacetiminoäthyläther (S. 440) mit einer konz. Lösung von 3 Mol.-Gew. Methylamin in absol. Alkohol (LUCKENBACH, *B.* 17, 1426). — Öl. Erstarrt über H_2SO_4 langsam krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{14}N_2 + HCl$. Sechseckige Säulen. — $2C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

N.N-Dimethyl-phenacetamidin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem Phenacetiminoäthyläther und Dimethylamin (LUCKENBACH, *B.* 17, 1426). — $2C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

N.N'-Diacetyl-phenacetamidin $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Phenacetamidin (s. o.) in kaltes Essigsäureanhydrid (LUCKENBACH, *B.* 17, 1425). — Viereckige Tafeln (aus Wasser). F: 172—173°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Phenacethydroxamsäure, N-Phenacetyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot OH$. *B.* Aus Phenylessigsäureester durch salzsaures Hydroxylamin und Natriummethylat (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 201). — Nadeln oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther. — $CuC_8H_9O_3N$. Grüner Niederschlag. Leicht löslich in Mineralsäuren und Eisessig, unlöslich in verd. Essigsäure.

Phenacethydroxamsäure-acetat, O-Acetyl-N-phenacetyl-hydroxylamin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenacethydroxamsäure (s. o.) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 202). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Alkalien N.N'-Dibenzylharnstoff. — $KC_{10}H_{10}O_3N$. Weiße, sehr leicht lösliche Nadeln.

Phenylessigsäure-amidoxim, Phenacetamidoxim, Phenäthenylamidoxim $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Man versetzt die alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid mit der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Mol.-Gew. Soda und läßt das Gemisch 36—48 Stdn. bei 40—50° im verschlossenen Gefäß stehen. Die filtrierte Lösung wird unter 40 mm Druck bei 35—40° verdunstet; die in der Kälte erhaltenen Krystalle werden aus verd. Alkohol umkrystallisiert und durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt (KNUDSEN, *B.* **18**, 1068). — Prismatische Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 67° (K.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (K.) — Beim Erhitzen mit Benzolsulfonsäurechlorid in Chloroform und entwässerter Soda entstehen Benzylharnstoff und O-Benzolsulfonyl-phenacetamidoxim (Syst. No. 1520) (PINNOW, *B.* **24**, 4174). Wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt (K.). — $C_8H_{10}ON_2 + HCl$. Prismen. F: 155° (K.).

O-Äthyl-phenacetamidoxim, Phenacetamidoximäthyläther $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenacetamidoxims durch Erwärmen mit Äthyljodid in alkoh. Lösung (KNUDSEN, *B.* **18**, 1071). — Prismen (aus Alkohol). F: 58°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Versetzt man eine salzsaure Lösung des Äthers mit $NaNO_2$ und erwärmt gelinde, so scheidet sich zunächst ein Öl $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CCl:N\cdot O\cdot C_2H_5$ (?) aus; bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Bildung von N_2O, Alkohol und Phenacetamid.

O-Benzyl-phenacetamidoxim, Phenacetamidoximbenzyläther $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenacetamidoxims mit Benzylchlorid in Alkohol (KNUDSEN, *B.* **18**, 1072). — Prismen. F: 55°. Löslichkeit wie die des O-Äthyl-phenacetamidoxims (s. o.).

O-Acetyl-phenacetamidoxim, Phenacetamidoximacetat $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenacetamidoxim und Essigsäureanhydrid (KNUDSEN, *B.* **18**, 1070). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 124°. Löslichkeit wie die des O-Benzoyl-phenacetamidoxims (s. u.).

O-Benzoyl-phenacetamidoxim, Phenacetamidoximbenzoat $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacetamidoxim und Benzoylchlorid (KNUDSEN, *B.* **18**, 1069). — Prismen (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkalien.

Phenylessigsäure-hydrazid, Phenacethydrazid, Phenacetylhydrazin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Hydrazinhydrat und Phenylessigsäureester (CURTIUS, BOETZELEN, *J. pr.* [2] **64**, 314). — Nadeln (aus Wasser). F: 116°. In warmem Alkohol und Wasser leicht löslich, in heißem Äther ziemlich löslich. — Reduziert FEHLINGsche Lösung erst in der Wärme. Wird durch siedende Säuren und Alkalien gespalten. — $C_8H_{10}ON_2 + HCl$. Nadeln. F: 215° (Zers.). In kaltem Wasser leicht löslich.

Methylen-phenacethydrazid, Formaldehyd-phenacetylhydrazon $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH_2$. *B.* Aus Phenacethydrazid mit Formaldehydlösung (C., B., *J. pr.* [2] **64**, 317). — Krystallinisch. F: ca. 64°. In kaltem Alkohol und heißem Wasser leicht löslich. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol.

Benzal-phenacethydrazid, Benzaldehyd-phenacetylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 154°; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in siedendem Äther, unlöslich in Wasser (C., B., *J. pr.* [2] **64**, 317).

[2-Oxy-benzal]-phenacethydrazid, Salicylaldehyd-phenacetylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). F: 188°; leicht

löslich in siedendem Alkohol und kaltem Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, siedendem Äther, unlöslich in kaltem Äther und Wasser (C., B., *J. pr.* [2] **64**, 318).

N.N'-Diphenacetyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Aus Phenacethydrazid in warmem Alkohol durch Jod (C., *B.*, *J. pr.* [2] **64**, 318). Beim Erwärmen von 3.6-Dibenzyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid (Syst. No. 4026) mit Salzsäure (PINNER, GÖBEL, *B.* **30**, 1889; *A.* **298**, 24). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 231° (P., G.). In Benzol leicht löslich, in siedendem Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich (C., B.). — Liefert beim Erhitzen auf 300° Benzylcyanid, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 260—280° 2.5-Dibenzyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 378). Beim Erhitzen mit Schwefelphosphor im Vakuum entsteht 2.5-Dibenzyl-1.3.4-thiodiazol (STO., STE.).

Acetessigsäure-äthylester-phenacetylhydrazon $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°; in Alkohol und heißem Wasser sehr leicht löslich (CURTIUS, BOETZELEN, *J. pr.* [2] **64**, 318).

N.N'-Bis-[α-imino-β-phenyl-äthyl]-hydrazin bezw. **Bis-[α-amino-β-phenyl-äthyliden]-hydrazin** $C_{16}H_{18}N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ „Diphenacetdihydrazidin". *B.* Bei 2-tägigem Stehen von $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Phenacetiminoäther mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat, $33^0/_0$iger Kalilauge und Alkohol. Man extrahiert den abfiltrierten Niederschlag mit $2^0/_0$iger Essigsäure und fällt den Auszug durch Natronlauge (PINNER, GÖBEL, *B.* **30**, 1887; *A.* **298**, 20). — Blättchen (aus Alkohol). F: 153°. — Beim Kochen mit Eisessig entsteht 3.5-Dibenzyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813). — $C_{16}H_{18}N_4 + HCl$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, kaum in mäßig starker Salzsäure. — $C_{16}H_{18}N_4 + HNO_3$. Krystallkörner. Schmilzt bei 115° unter Zersetzung.

Phenäthenyldioxytetrazotsäure $C_8H_8O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NO)\cdot N:N\cdot OH$. *B.* Das Phenacetamidinsalz scheidet sich aus beim Versetzen eines auf 50—55° erwärmten Gemisches von 10 g Phenacetamidinnitrit (S. 445), gelöst in 130 ccm Wasser, und 145 ccm einer $17,5^0/_0$igen wäßr. Lösung von $NaNO_2$ mit 42 ccm $8,8^0/_0$iger Schwefelsäure (W. LOSSEN, C. LOSSEN, *A.* **263**, 93; W. L., KAMMER, *A.* **298**, 79). Das ausgeschiedene Salz zerlegt man durch alkoh. Kali. — Die freie Säure ist nicht existenzfähig. — $KC_8H_7O_2N_4$. Blätter (aus Alkohol). Sehr explosiv; leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (W. L., C. L.). — $AgC_8H_7O_2N_4$. Äußerst explosiver Niederschlag (W. L., C. L.). — Phenacetamidinsalz $C_8H_{10}N_2 + C_8H_8O_2N_4$. Nädelchen (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther (W. L., C. L.).

Phenäthenyloxytetrazotsäure $C_8H_8ON_4$. *B.* Beim Behandeln einer ca. $1^0/_0$igen wäßr. Lösung von phenäthenyldioxytetrazotsaurem Kali (s. o.) mit $10^0/_0$igem Natriumamalgam unter Kühlung (W. LOSSEN, KAMMER, *A.* **298**, 81). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 135° und verpufft bei weiterem Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, sehr leicht in Alkohol. — Beim Erhitzen mit Kali auf 250° entsteht Phenylessigsäure. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° scheint eine Phenylessigsäure-sulfonsäure zu entstehen. — $NH_4C_8H_7ON_4$. Nadeln. F: 145°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. — $Cu(C_8H_7ON_4)_2 + 3H_2O$. Blauer, flockiger Niederschlag. — $AgC_8H_7ON_4$. Pulveriger Niederschlag. Schmilzt gegen 73°. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_8H_8ON_4$. Täfelchen (aus Äther). F: 142°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_8H_8ON_4$. Krystallinischer Niederschlag. F: 157,5°. Wenig löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol.

Phenäthenyloxytetrazotsäure-methyläther $C_9H_{10}ON_4$. *B.* Aus dem Silbersalz der Phenäthenyloxytetrazotsäure und Methyljodid (W. LOSSEN, KAMMER, *A.* **298**, 87). — Gelbes Öl. Sehr explosiv.

Phenylessigsäure-azid $C_8H_7ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus der wäßr., mit Äther überschichteten Lösung des salzsauren Phenylessigsäurehydrazids durch $NaNO_2$ (CURTIUS, BOETZELEN, *J. pr.* [2] **64**, 319). — Helles, leicht bewegliches, sehr stechend riechendes Öl. Verpufft beim Erhitzen. — Gibt mit Wasser N.N'-Dibenzyl-harnstoff. Gibt in feuchtem Zustand mit Brom in CCl_4 auf dem Wasserbade Benzylamin-hydrobromid. Liefert mit Alkohol N-Benzyl-carbamidsäure-äthylester.

Substitutionsprodukte der Phenylessigsäure.

2-Chlor-phenylessigsäure, 2-Chlor-α-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Amid (S. 448) durch salpetrige Säure (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 556). — Nadeln (aus Wasser). F: 95°. — $NH_4C_8H_6O_2Cl$. Krystallinisches Pulver. — $AgC_8H_6O_2Cl$. Weißer Niederschlag.

Methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-phenylessigsäure mit Methylalkohol + HCl (M., *J. pr.* [2] **62**, 560). — Öl. Kp_{23}: 125—128°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{23}: 134° (M., *J. pr.* [2] **62**, 560).

Amid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man löst 2-Chlor-benzylcyanid in kalter konz. Schwefelsäure und läßt die mit etwas Wasser versetzte Lösung 1 Stunde stehen (M., *J. pr.* [2] **62**, 556). — Blättchen (aus Wasser). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Nitril, 2-Chlor-benzylcyanid, o-Chlor-benzylcyanid $C_8H_6NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von o-Chlor-benzylchlorid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (M., *J. pr.* [2] **62**, 554). — Nadeln; F: 24° (ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **66**, 377). Kp_{756}: 251° (Z.); Kp: 240—242° (M.).

4-Chlor-phenylessigsäure, 4-Chlor-α-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit konz. Kalilauge (BEILSTEIN, KUHLBERG, NEUHOF, *A.* **147**, 346; v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 195). Beim Behandeln von Phenylessigsäure mit Chlor an der Sonne (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 208). Aus 4-Nitrophenylessigsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, Diazotieren der entstandenen 4-Amino-phenylessigsäure und Eintropfen der Diazoniumsalzlösung in siedender Kupferchlorürlösung (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **25**, 2240). — Nadeln (aus Wasser). Riecht schwach wie Phenylessigsäure (v. WA., WE.). F: 103,5 bis 104° (JACKSON, FIELD, *Am.* **2**, 89), 105° (v. WA., WE.), 105—106° (SCHOTTEN, *H.* **7**, 27 Anm.). Löslich in Benzol (SCH.), leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Äther (B., K., N.). — $AgC_8H_6O_2Cl$. Weißer Niederschlag. Schwärzt sich am Licht; in Wasser sehr schwer löslich (B., K., N.). — $Ca(C_8H_6O_2Cl)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser beim Eindunsten im Vakuum) (B., K., N.).

Methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure und Methylalkohol mit HCl (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 196). — Flüssigkeit. Siedet oberhalb 200°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure und Alkohol mit HCl (v. WA., WE., *J. pr.* [2] **61**, 196). — Nadeln. F: 32°; Kp: 260° (v. WA., WE.). Einw. von Natrium und von Natriumäthylat: MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 565.

Amid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Wurde einmal erhalten, als 4-Chlor-benzylchlorid einige Zeit mit Kaliumcyanid und Alkohol gekocht und die erhaltene Lösung dann nach Zusatz von Natronlauge weitergekocht wurde (BEILSTEIN, KUHLBERG, NEUHOF, *A.* **147**, 349). — Tafeln (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in heißem Wasser.

N-Phenacetyl-4-chlor-phenacetamid $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-benzylcyanid mit Phenylessigsäure oder von 4-Chlor-phenylessigsäure mit Benzylcyanid auf ca. 240° (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 16). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, Äther, Petroläther und Ligroin.

[4-Chlor-phenyl]-acetiminoäthyläther $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus 4-Chlor-benzylcyanid in trocknem Alkohol beim Einleiten von HCl (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] **78**, 480). — $C_{10}H_{12}ONCl + HCl$. Nädelchen. Färbt sich bei 155° dunkelgelb. F: 170—173°. Liefert mit trocknem Anilin N.N'-Diphenyl-[4-chlor-phenyl]-acetamidin.

4-Chlor-phenacetonitril, 4-Chlor-benzylcyanid, p-Chlor-benzylcyanid $C_8H_6NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von p-Chlor-benzylchlorid mit Alkohol und Cyankalium auf 120—130° im Druckrohr (BEILSTEIN, KUHLBERG, NEUHOF, *A.* **147**, 347). Aus p-Chlor-benzylbromid durch Erhitzen mit Kaliumcyanid und Alkohol (JACKSON, FIELD, *Am.* **2**, 88). — *Darst.* Durch 8—9-stdg. Erhitzen von 50 g p-Chlor-benzylchlorid und 30 g KCN in Alkohol und Wasser (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 187; v. W., HIRSCHBERG, *J. pr.* [2] **67**, 377). — Prismatische Krystalle. F: 30° (v. WA., H.), 29° (J., F.). Kp: 265—267° (v. WA., WE.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (J., F.). — Kondensiert sich leicht durch geringe Mengen von Natriumäthylat oder Natronlauge mit aromatischen Aldehyden, z. B. mit Benzaldehyd zu α-[4-Chlor-phenyl]-zimtsäure-nitril (v. WA., WE.).

Phenylchloressigsäure, α-Chlor-α-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Phenylchloressigsäure*** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Man neutralisiert inakt. Phenylchloressigsäure, in Alkohol gelöst, zur Hälfte mit Morphin und zersetzt das bei 16—18° krystallisierte Salz (MC KENZIE, CLOUGH, *Soc.* **95**, 785). Das Chlorid entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von 18 g l-Mandelsäure mit 45 g PCl_5 bis auf 160°; man zersetzt es durch Wasser (WALDEN, *B.* **28**, 1295). — Krystalle (aus Petroläther).

F: 60—61° (Mc K., C., *Soc.* **95**, 785). $[\alpha]_D^{18}$: + 191,2° (c = 1,935 in Benzol) (Mc K., C., *Soc.* **95**, 786; vgl. Mc K., C., *Soc.* **93**, 816). — Bei Einw. von Wasser auf das Silbersalz entsteht etwas l-Mandelsäure neben viel dl-Mandelsäure (Mc K., C., *Soc.* **95**, 780, 789). Liefert mit konz. wäßr. Ammoniak ein Gemisch von linksdrehender und inaktiver α-Amino-phenylessigsäure (Mc K., C., *Soc.* **95**, 790).

Methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehender Phenylchloressigsäure und Methylalkohol mit HCl (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 715; Ж. **30**, 533; *C.* **1898** II, 918). Aus rechtsdrehendem Phenylchloressigsäurechlorid (s. u.) und Methylalkohol (WALDEN). Aus [l-Mandelsäure]-methylester und PCl_5 in $CHCl_3$ oder Toluol (WALDEN). — Kp_{40}: 178° (WALDEN); Kp_8: 124° (WALKER, *C.* **1909** II, 2118). D_4^{20}: 1,1882 (WALDEN); D^{20}: 1,2080; D^{70}: 1,1600 (WALKER). $[\alpha]_D^{ca. 18}$: + 25,67° (WALDEN). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: WALKER.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l-Mandelsäure]-äthylester mit PCl_5 in Chloroform (WALDEN, *B.* **28**, 1295; *Ph. Ch.* **17**, 715; Ж. **30**, 535). — Kp_{45}: 162° (korr.) (WALDEN); Kp_{12}: 133° (WALKER, *C.* **1909** II, 2118). D_4^{20}: 1,1594 (WALDEN); D^{20}: 1,1580; D^{70}: 1,1110 (WALKER). n_D^{20}: 1,5152; $[\alpha]_D^{ca. 18}$: + 25,19° (WALDEN). $[\alpha]_D$ bei 29° und 75°: GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196. Für die Lösung in CS_2 (p = 4,96) ist $[\alpha]_D^{ca. 18}$: + 26,39° (WALDEN). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: WALKER.

Propylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [l-Mandelsäure]-propylester mit PCl_5 in Chloroform (WALDEN, *B.* **28**, 1295; *Ph. Ch.* **17**, 716; Ж. **30**, 535). — Kp_{60}: 180° (korr.) (WALDEN); Kp_{19}: 140° (WALKER, *C.* **1909** II, 2118). D_4^{20}: 1,1278 (WALDEN); D^{20}: 1,1290; D^{70}: 1,0817 (WALKER). n_D^{20}: 1,5095; $[\alpha]_D^{ca. 18}$: + 23,94° (WALDEN). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: WALKER.

Butylester $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{20}: 163—164°; D^{20}: 1,1040; D^{70}: 1,0595 (WALKER, *C.* **1909** II, 2118). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: WALKER.

Chlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot COCl$. *B.* Aus l-Mandelsäure durch Erhitzen mit PCl_5 bis auf 160° (WALDEN, *B.* **28**, 1295; Ж. **30**, 532). — Kp_{23}: 120° (korr.); für die Lösung in CS_2 (c = 6) ist $[\alpha]_D^{ca. 18}$: + 158,33° (W., *B.* **28**, 1295; *Ph. Ch.* **17**, 714; Ж. **30**, 532; vgl. Mc KENZIE, CLOUGH, *Soc.* **93**, 816).

b) ***Linksdrehende Phenylchloressigsäure*** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Man spaltet inakt. Phenylchloressigsäure durch Krystallisation des Morphinsalzes aus Methylalkohol (Mc KENZIE, CLOUGH, *Soc.* **93**, 818; **95**, 784). — Nadeln (aus Petroläther). F: 60—61°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform; $[\alpha]_D^{19}$: — 191,8° (in Benzol; c = 3,353), $[\alpha]_D^{11,2}$: — 159,4° (in Chloroform; c = 1,650) (Mc K., C., *Soc.* **93**, 819). — Bei der Einw. von Wasser in Gegenwart verschiedener Metalloxyde oder -salze werden teils linksdrehende, teils rechtsdrehende Mandelsäuregemische erhalten (Mc K., C., *Soc.* **95**, 780). Liefert mit konz. wäßr. Ammoniak ein Gemisch von rechtsdrehender und inakt. α-Amino-phenylessigsäure (Mc K., C., *Soc.* **95**, 781, 789). Methylalkoholisches Natron oder Natriummethylat verwandeln die linksdrehende Phenylchloressigsäure in ein Gemisch von Methyläther-l-mandelsäure und Methyläther-dl-mandelsäure (Mc K., C., *Soc.* **93**, 824).

c) ***Inakt. Phenylchloressigsäure*** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478) mit rauchender Salzsäure auf 100° im Druckrohr (PRIEBS, *A.* **225**, 337). Beim Erhitzen von dl-Mandelsäure mit Salzsäure auf 140° im Druckrohr (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 208). Aus inakt. α-Amino-phenylessigsäure durch Einw. von $NaNO_2$ in konz. Salzsäure (JOCHEM, *H.* **31**, 119). — *Darst.* Man erhitzt Mandelsäurenitril (aus Benzaldehyd und HCN) mit bei 0° gesättigter Salzsäure 2 Stdn. auf 130° (SPIEGEL, *B.* **14**, 239). Man gießt den Rohrinhalt in Wasser, trennt die ausgeschiedene Säure von der wäßr. Lösung und schüttelt diese mit Äther aus, die in den Äther übergegangene Säure vereinigt man mit der übrigen; man löst die Säure in Soda, schüttelt die Lösung des Natriumsalzes zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther und scheidet dann die Phenylessigsäure durch Schwefelsäure ab (R. MEYER, BONER, *A.* **220**, 42). Man erhitzt 100 g Mandelsäure mit 250 g PCl_5 4 Stdn. auf dem Wasserbade, dann noch eine Stunde im Ölbade auf 140°, fraktioniert das Produkt im Vakuum und zerlegt das Destillat (Kp_{45}: 124—126°) durch Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 122). — Täfelchen. F: 78° (RA.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Ligroin, leicht in heißem Ligroin, sehr leicht in Alkohol und Äther (R. M., Bo.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. Die Salze sind sehr unbeständig (RA.). — Bei der Spaltung mittels Morphins kann je nach den eingehaltenen Bedingungen das Salz der rechtsdrehenden oder das Salz der linksdrehenden Phenylchloressigsäure zur Ausscheidung gelangen (Mc KENZIE, CLOUGH, *Soc.* **95**, 783). Gibt in verd. Alkohol mit Natriumamalgam (RA.), sowie bei Behandeln mit NH_3 und Zinkstaub (SP.) Phenylessigsäure. Liefert beim Kochen mit Alkalilauge Mandelsäure (RA.; SP.). Wird mit Methylalkohol + HCl in den Methylester verwandelt (R. M., Bo.). Geschwindigkeit der Veresterung mit

Methylalkohol in Gegenwart von HCl: GYR, *B.* **41**, 4316. Gibt mit Salicylaldehyd und NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung bei 195° 2-Phenyl-cumaron $C_6H_4<{CH \atop O}>C\cdot C_6H_5$ (STOERMER, REUTER, *B.* **36**, 3981). Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazin (REISSERT, *B.* **17**, 1452). — $NaC_8H_6O_2Cl + H_2O$. Krystallinisch (BI., W.).

Methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus inakt. Phenylchloressigsäure mit Methylalkohol + HCl (R. MEYER, BONER, *A.* **220**, 44). — Öl. Siedet unter geringer Zersetzung bei 248° (korr.). Der Dampf reizt die Augen stark.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der inakt. Phenylchloressigsäure durch Alkohol (WHEELER, *Am.* **26**, 352). Aus dl-Mandelsäure-äthylester mittels PCl_5 bei 50° oder mittels Thionylchlorids auf dem Wasserbade (FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 753). — Öl von angenehmem Geruch (W.). Kp_{17-18}: 142° (W.); Kp_{19}: 142° (F., T.). Der Dampf reizt die Augen (W.). — Liefert beim Kochen mit KCN in wäßr. Alkohol $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-α-cyan-bernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 1012) (POPPE, *B.* **23**, 114).

Chlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von 100 g dl-Mandelsäure mit 250 g PCl_5 erst auf 100°, dann auf 140° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 122). — Öl von scharfem Geruch. Nicht ganz rein erhalten; Kp_{45}: 124—126° (B., WA.). — Gibt mit Triäthylamin in Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre die Verbindung $C_{14}H_{20}ONCl$ (s. u.) (WEDEKIND, MILLER, *B.* **42**, 1273).

Verbindung $C_{14}H_{20}ONCl$. *B.* Aus dem Chlorid der inakt. Phenylchloressigsäure (s. o.) und Triäthylamin in Ligroin in einer Wasserstoffatmosphäre (WEDEKIND, MILLER, *B.* **42**, 1273). — Krystallpulver (aus Methylalkohol durch Wasser gefällt). F: 51°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. — Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Spaltet beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge KCl ab. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120—130° unter Bildung von Triäthylamin und Mandelsäure gespalten.

Inakt. Phenylchloracetamid $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 100°, neben Phenylchloressigsäure (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1680). — Nadeln (aus Benzol). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Inakt. Phenylchloracetonitril $C_8H_6NCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CN$. *B.* Man tröpfelt dl-Mandelsäurenitril in ein Gemisch aus 1 Tl. PCl_5 und 3 Tln. Benzol und erwärmt zuletzt (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1679). — Öl. Kp (im Vakuum): 131—133°. — Alkoh. Natriumäthylatlösung erzeugt Diphenylmaleinsäuredinitril.

[4-Chlor-phenyl]-chloressigsäure, 4.α-Dichlor-α-toluylsäure $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-dl-mandelsäure-nitril und siedender konz. Salzsäure (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 266). — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Benzol). F: 118°.

Phenyldichloressigsäure, $\alpha.\alpha$-Dichlor-α-toluylsäure $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_5.CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus $\alpha.\beta.\beta$-Trichlor-β-phenyl-äthylalkohol (Bd. VII, S. 294) durch Oxydation (COMBES, *Bl.* [2] **41**, 383). Bei der Einw. von Chlor auf Phenylchloressigsäure in der Wärme oder in der Kälte an der Sonne (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 209). Der Äthylester entsteht beim Behandeln von Benzoylameisensäureester mit PCl_5; man verseift ihn mit der äquivalenten Menge alkoh. Kali (CLAISEN, *B.* **12**, 630). — Tafeln. F: 50—55° (CL.), 69° (R.). In Wasser, Alkohol und Äther äußerst löslich (A.). Sehr zerfließlich (CL.).

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Flüssig. Kp: 263—266° (CLAISEN, *B.* **12**, 630).

Amid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester (s. o.) durch alkoh. Ammoniak (ULPIANI, CHIEFFI, *R. A. L.* [5] **15** II, 512). — Krystalle (aus Ligroin oder Benzol). F: 111—112°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert in alkoh. Lösung mit Ammoniumsulfid die Verbindung $[C_6H_5\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot S-]_4S$ (Syst. No. 1071).

Nitril $C_8H_5NCl_2 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CN$. *B.* Aus Benzoylcyanid (Syst. No. 1289) und PCl_5 (CLAISEN, *B.* **12**, 626). — Flüssig. Kp: 223—224°. — Zerfällt durch Kalilauge in KCl, KCN und benzoesaures Kalium.

2-Brom-phenylessigsäure, 2-Brom-α-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben vorwiegend 4-Brom-phenylessigsäure beim Behandeln von Phenylessigsäure mit Brom in der Kälte (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 208) oder mit Brom und HgO (BEDSON, *Soc.* **37**, 94); man trennt die Säuren durch Darstellung ihrer Bariumsalze; das Salz der 4-Säure

ist in Wasser weniger löslich (BE.). Das Nitril der Säure entsteht beim Kochen von o-Brom-benzylbromid mit alkoh. Cyankalium; man verseift es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 130° (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 316). — Krystalle (aus Eisessig). Monoklin prismatisch (BAKER, *Soc.* **37**, 96; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 559). F: 103—104° (BE.), 102,5—103° (J., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2, schwer in kaltem Ligroin, leicht in heißem (J., W.). — Wird von Permanganatlösung zu 2-Brom-benzoesäure oxydiert (BA.). Das Natriumsalz liefert mit 2-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 261) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure (Syst. No. 1120) (PSCHORR, *B.* **39**, 3118). — $AgC_8H_6O_2Br$. Nadeln (J., W.). — $Ca(C_8H_6O_2Br)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (J., W.).

Amid $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Phenacetamid (S. 437) in wäßr. Suspension (STEINKOPF, BENEDEK, *B.* **41**, 3597). Beim Verseifen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure (POPOVICI, *B.* **41**, 4052). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187° (P.), 181° (ST., B.). Unlöslich in Wasser und kalten organischen Lösungsmitteln, löslich in warmem Alkohol und Benzol (ST., B.). — Bei Behandlung mit $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure entsteht 2-Brom-phenylessigsäure (ST., B.).

Nitril, 2-Brom-benzylcyanid, o-Brom-benzylcyanid $C_8H_6NBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus o-Brom-benzylbromid durch Kochen mit KCN in alkoh. Lösung (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 316). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch. — Gibt bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure 2-Brom-phenylessigsäure (J., W.), neben ihrem Amid (POPOVICI, *B.* **41**, 4052).

3-Brom-phenylessigsäure, 3-Brom-α-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Brom-4-amino-phenylessigsäure mit Äthylnitrit in alkoh. Lösung unter Zusatz von Essigsäure (GABRIEL, *B.* **15**, 841). Das Nitril (s. u.) entsteht aus m-Brom-benzylbromid und KCN; man verseift durch Erhitzen mit Salzsäure auf 115° im Druckrohr (JACKSON, WHITE, *J.* **1880**, 482). — Nadeln (aus Wasser). F: 97° (J., W.), 100—100,5° (G.).

Nitril, 3-Brom-benzylcyanid, m-Brom-benzylcyanid $C_8H_6NBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus m-Brom-benzylbromid mit Kaliumcyanid (JACKSON, WHITE, *J.* **1880**, 482). — Öl.

4-Brom-phenylessigsäure, 4-Brom-α-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 2-Brom-phenylessigsäure aus Phenylessigsäure mit Brom (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 208; vgl. BEDSON, *Soc.* **37**, 96). Aus Phenylessigsäure in Wasser mit Brom in Gegenwart von HgO (B., *Soc.* **37**, 94). Das Nitril (s. u.) entsteht aus p-Brom-benzylbromid durch Kochen mit alkoh. Kaliumcyanid; man verseift es durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° (JACKSON, LOWERY, *Am.* **3**, 247). — Nadeln. F: 114—115° (B.), 114° (J., L.). Sublimiert in kleinen Tafeln (J., L.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Äther und CS_2 (J., L.). — Das Natriumsalz liefert mit o-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid 2-Nitro-α-[4-brom-phenyl]-zimtsäure (Syst. No. 953) (PSCHORR, *B.* **39**, 3117). — $Cu(C_8H_6O_2Br)_2$. Blaugrüner flockiger Niederschlag (J., L.). — $AgC_8H_6O_2Br$. Käsiger Niederschlag. Schwärzt sich bei 60° (J., L.). — Calciumsalz. Warzen, in Wasser leicht löslich (J., W.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) mit Alkohol und HCl bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Wasser (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1933; vgl. W., *A.* **296**, 361). — Krystalle. F: 30°; Kp_{12-14}: 142—144° (W., G.). — Gibt mit Äthylnitrit und Kaliumäthylat in Alkohol-Äther die Kaliumverbindung des 4-Brom-α-oximino-phenylessigsäure-äthylesters (Syst. No. 1289) (W., G.). Mit Äthylnitrat in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol-Äther entstehen die Kaliumverbindung des [4-Brom-phenyl]-iso-nitromethans (Bd. V, S. 334) und Kohlensäurediäthylester (W., G.).

Amid $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Verseifen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit konz. Salzsäure bei 100° (PSCHORR, *B.* **39**, 3117). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 192—194°.

Nitril, 4-Brom-benzylcyanid, p-Brom-benzylcyanid $C_8H_6NBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von p-Brom-benzylbromid mit Alkohol und Cyankalium (JACKSON, LOWERY, *Am.* **3**, 247). — *Darst.* Man erhitzt eine Lösung von 300 g KCN in wäßr. Alkohol zum beginnenden Sieden, versetzt rasch mit einer heißen Lösung von 1000 g p-Brom-benzylbromid in 1000 g Alkohol, schüttelt um und überläßt das Gemisch bis zur Beendigung der Reaktion sich selbst. Dann dampft man einen Teil des Alkohols in offenen Schalen ab und versetzt nach dem Abkühlen mit Wasser. Das abgeschiedene Öl erstarrt nach einigen Stunden in der Kälte (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **41**, 4121). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 46—47° (W., E.), 47° (J., L.). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol, leicht in Benzol und CS_2 (J., L.). — Kondensiert sich mit Äthylnitrat unter dem Einfluß von Alkaliäthylat zu Salzen des [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitrils (S. 458) $C_6H_4Br\cdot C(CN){:}NO\cdot OMe$ (W., E.).

Phenylbromessigsäure, α-Brom-α-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Phenylbromessigsäure*** $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid (s. u.) entsteht beim Erhitzen von 20 g l-Mandelsäure mit 120 g PBr_5 auf 100°; man zersetzt es mit kaltem Wasser (WALDEN, *B.* **28**, 1296; Ж. **30**, 537). — Krystalle (aus CS_2). F: 76—78°; $[\alpha]_D^{ca.18}$: + 45,4° (in Benzol; c = 8) (W., *B.* **28**, 1296; *Ph. Ch.* **17**, 716; Ж. **30**, 537). Zeigt Autoracemisierung; $[\alpha]_D$ sank in 3 Jahren von + 45,4° auf 0° (W., *B.* **31**, 1420).

Methylester $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [l-Mandelsäure]-methylester mit PBr_5 in Benzollösung (W., Ж. **30**, 538). — Kp_{53}: 172° (korr.); D_4^{20}: 1,4421 (W., *Ph. Ch.* **17**, 716; Ж. **30**, 538). Zeigt Autoracemisierung; $[\alpha]_D$ sank in 3 Jahren von + 29,82° auf 0° (W., *B.* **31**, 1420).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l-Mandelsäure]-äthylester mit PBr_5 in Benzollösung (W., *B.* **28**, 1296; Ж. **30**, 538). — Öl. Reizt die Schleimhäute heftig. Kp_{30}: 164° (korr.); D_4^{20}: 1,3893; n_D^{20}: 1,5401; $[\alpha]_D^{ca.18}$: + 16,56° (W., *B.* **28**, 1296; *Ph. Ch.* **17**, 717; Ж. **30**, 538).

Propylester $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [l-Mandelsäure]-propylester mit PBr_5 in Benzollösung (W., Ж. **30**, 538; *C.* **1898** II, 918). — Kp_{20}: 165° (korr.). Bei l = 1 dcm ist $\alpha_D^{ca.18}$: + 7,4°.

Isobutylester $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 15 g [l-Mandelsäure]-isobutylester, gelöst in 40 g Chloroform, und 25 g PBr_5 (W., **28**, 1296; Ж. **30**, 539). — Kp_{19}: 167—168° (korr.); D_4^{20}: 1,2892; n_D^{20}: 1,5210; $[\alpha]_D^{ca.18}$: + 9,77° (W., *B.* **28**, 1296; *Ph. Ch.* **17**, 717; Ж. **30**, 539). Zeigt Autoracemisierung; $[\alpha]_D$ sank in 3 Jahren von + 9,77° auf + 4,66° (W., *B.* **31**, 1420).

Bromid $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COBr$. *B.* Aus 20 g l-Mandelsäure und 120 g PBr_5 durch Erwärmen (W., *B.* **28**, 1296; Ж. **30**, 537). — Kp_{24}: 145—147° (korr.); D_4^{20}: 1,8527; n_D^{20}: 1,6030; $[\alpha]_D^{ca.18}$: + 44,53° (W., *B.* **28**, 1296; *Ph. Ch.* **17**, 717; Ж. **30**, 537).

b) ***Inakt. Phenylbromessigsäure*** $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenylessigsäure mit Brom bei 150° (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 208). Bei einstündigem Erhitzen von dl-Mandelsäure (Syst. No. 1071) mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° (GLASER, R., *Z.* **1868**, 142). Man stellt durch Einw. von PBr_5 auf dl-Mandelsäure das Bromid der Phenylbromessigsäure dar und zersetzt es durch allmähliches Eintragen in Wasser (HELL, WEINZWEIG, *B.* **28**, 2447). — Krystalle (aus CS_2). F: 84° (TILLMANNS, *A.* **258**, 88), 83° (H., W.), 82—83° (ALEXANDER, *A.* **258**, 70), 82° (G., R.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol Phenylessigsäure (G., R.). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht dl-Mandelsäure (R.) und beim Kochen mit alkoh. Kali Äthyläther-dl-mandelsäure (G., R.). Phenylbromessigsäure reagiert mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von Diphenylessigsäure (Syst. No. 952) (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. Phenylbromessigsäure durch Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure (ALEXANDER, *A.* **258**, 70; TILLMANNS, *A.* **258**, 88). Durch Einw. von PBr_5 auf dl-Mandelsäure und Zersetzung des erhaltenen Phenylbromessigsäurebromids mit Alkohol (HELL, WEINZWEIG, *B.* **28**, 2446). Man läßt zu einem Gemisch von 54 g Phenylessigsäure und 3 g rotem Phosphor 40 g Brom tropfen, erwärmt auf dem Wasserbade, fügt weitere 64 g Brom hinzu und behandelt nach beendigter Bromierung die Reaktionsmasse mit Alkohol (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 127). — Heftig riechendes Öl. Kp_{25}: 175° (H., W.); Kp_{13}: 150—152° (AN.); Kp_{10}: 143—145° (AL.); Kp_{10-15}: 150—151° (ZELINSKY, BUCHSTAB, *B.* **24**, 1877). D_4^{20}: 1,4153 (H., W.). — Liefert beim Behandeln mit Natrium Diphenylmaleinsäure-diäthylester und Diphenylfumarsäure-diäthylester (Syst. No. 994) (RÜGHEIMER, *B.* **15**, 1626). Gibt beim Erhitzen mit trocknem Silberpulver auf 175° die Diäthylester der beiden stereomeren α.α'-Diphenyl-bernsteinsäuren (Syst. No. 993) (H., G.). Liefert bei der Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Zink und Äther Dimethyltropasäureäthylester (35%) (Syst. No. 1075) und geringe Mengen des Diäthylesters der höherschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure (Syst. No. 993) (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 596). Durch Einw. von alkoh. Cyankalium auf Phenylbromessigsäureester und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge entsteht die niedriger schmelzende α.α'-Diphenylbernsteinsäure (FRANCHIMONT, *B.* **5**, 1048; T.; vgl. REIMER, *B.* **14**, 1803).

[Methyl-dimethylaminomethyl-äthyl-carbin]-ester $C_{15}H_{22}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Methyl-dimethylaminomethyl-äthyl-carbinol (Bd. IV, S. 294) und Phenylbromacetylchlorid in Gegenwart von Benzol; man zerlegt das Salz mit Sodalösung in Gegenwart von Äther (FOURNEAU, *Bl.* [4] **3**, 1144). — Geht beim Erhitzen auf dem Wasserbade in die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4278) über. — **Hydrochlorid.** Prismatische Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aceton.

$$\begin{array}{c} Br \\ CH_3 > \overset{|}{N} < CH_3 \\ H_2C \qquad CH \cdot C_6H_5 \\ C_2H_5 > \overset{|}{C} - O - \overset{|}{C}O \\ CH_3 \end{array}$$

Chlorid $C_8H_6OClBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COCl$. *B.* Man vermischt inakt. Phenylbromessigsäure mit der gleichen Menge frischen Phosphorpentachlorids und fraktioniert dann unter vermindertem Druck (E. FISCHER, SCHMIDLIN, *A.* **340**, 191). — Kp_{18}: 117—118°.

Bromid $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COBr$. *B.* Man übergießt in einer Retorte 2 At.-Gew. roten Phosphor mit 10 At.-Gew. Brom, entfernt die Luft durch CO_2 und trägt 1 Mol.-Gew. Mandelsäure (nicht über 15 g) ein (HELL, WEINZWEIG, *B.* **28**, 2447).

Amid $C_8H_8ONBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylbromessigsäurechlorid in Benzol durch NH_3 (STEINKOPF, BENEDEK, *B.* **41**, 3598). In der gleichen Weise aus Phenylbromessigsäurebromid (MOSSLER, *M.* **29**, 77). — Krystalle (aus Benzol). F: 143—144° (ST., B., *B.* **41**, 3598), 148° (M.). Löslich in Alkohol, warmem Wasser und warmem Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (ST., B., *B.* **41**, 3598). — Liefert bei der Einw. von wäßr. oder alkoh. Kalilauge unter Abspaltung von HCN und HBr Benzaldehyd (M.). Gibt mit PCl_5 bei ca. 70° die Verbindung $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CCl{:}N \cdot POCl_2$ (s. u.) (ST., B., *B.* **41**, 3592).

Inakt. Phenylbromacetyl-glycin $C_{10}H_{10}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin (Bd. IV, S. 333) und inakt. Phenylbromessigsäurechlorid (E. FISCHER, SCHMIDLIN, *A.* **340**, 191). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 106—109° (korr.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, heißem Benzol, unlöslich in Petroläther.

Inakt. Phenylbromacetyl-alanin $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander aus dl-Alanin (Bd. IV, S. 387) und inakt. Phenylbromacetylchlorid beim Schütteln mit n-Natronlauge; man trennt sie durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester (E. FISCHER, SCHMIDLIN, *A.* **340**, 194).

a) Phenylbromacetyl-alanin A $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Essigester). F: 170—171° (korr.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser unter Zersetzung; sehr wenig löslich in Äther und Benzol (E. F., SCH.).

b) Phenylbromacetyl-alanin B $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Essigester). F: 148—151° (korr.); gegen Wasser auch unbeständig (E. F., SCH.).

Phenylbromacetyl-l-asparaginsäure $C_{12}H_{12}O_5NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (wahrscheinlich Halbracemat). *B.* Aus l-Asparaginsäure (Bd. IV, S. 472) und inakt. Phenylbromessigsäurechlorid (E. F., SCH., *A.* **340**, 200). — Krystallinisch. F: 139—143°. $[\alpha]_D^{20}$: +3,6° (0,8520 g, gelöst in 6,8091 g Wasser und 1,3070 g n-Natronlauge).

Phenylbromacetyl-[l-asparaginsäure]-diäthylester $C_{16}H_{20}O_5NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (wahrscheinlich Halbracemat). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. inakt. Phenylbromacetylchlorid und 2 Mol.-Gew. [l-Asparaginsäure]-diäthylester (Bd. IV, S. 475) in äther. Lösung (E. F., SCH., *A.* **340**, 202). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther oder aus Wasser + Alkohol). F: 70—71° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und ziemlich leicht in Äther + Benzol, schwer in Wasser, sehr wenig in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —13,23° (0,3055 g in 5,5234 g Alkohol gelöst).

Phenylbromacetyl-l-asparagin $C_{12}H_{13}O_4N_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (wahrscheinlich Halbracemat). *B.* Aus l-Asparagin und inakt. Phenylbromacetylchlorid (E. F., SCH., *A.* **340**, 198). — Nadeln (aus warmem Wasser). F: 163—164° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester, sehr wenig in kaltem Wasser, Äther, Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +3,33° (1,3027 g in 4,6253 g n-Natronlauge und 4,3645 g Wasser gelöst).

Inakt. [α-Chlor-β-brom-β-phenyl-äthyliden]-phosphamidsäuredichlorid („Phenylbromacetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid") $C_8H_6ONCl_3BrP = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CCl{:}N \cdot POCl_2$. *B.* Aus inakt. Phenylbromacetamid und PCl_5 bei ca. 70° (STEINKOPF, BENEDEK, *B.* **41**, 3592). — Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Unlöslich in Ligroin.

Phenylbromacetimidbromid $C_8H_7NBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr{:}NH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 120—130°; man versetzt das Prod. mit viel Äther und filtriert nach einigen Tagen das gefällte Phenylbromacetimidbromid ab (REIMER, *B.* **14**, 1797). — Krystalle. Äußerst schwer löslich in Lösungsmitteln, am leichtesten noch in kochendem Eisessig. Schmilzt gegen 200° unter völliger Zersetzung. — Wasser spaltet schon bei gelindem Erwärmen HBr und NH_4Br ab; auch heißer Alkohol bewirkt Zersetzung. Konzentrierte Salzsäure und Eisessig wirken auch bei Siedehitze nicht ein. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 150° unter Bildung von Mandelsäure.

Inakt. Phenylbromacetonitril $C_8H_6NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf Benzylcyanid bei 120—130° (REIMER, *B.* **14**, 1798). Aus Benzylcyanid und Bromcyan bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **36**, 2652). — Zerfällt bei 160—170° in HBr und Diphenylmaleinsäuredinitril (Syst. No. 994);

leichter erfolgt diese Zerlegung beim Kochen mit alkoh. Cyankalium (1/3 Tl.); wendet man hierbei einen Überschuß von KCN an, so entsteht daneben α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitril (R.), das ein Gemisch der beiden stereoisomeren Formen darstellt (CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 295). Alkoh. Kali wirkt lebhaft auf Phenylbromacetonitril ein; durch kurzes Kochen der Lösung, Verjagen des Alkohols unter Wasserzusatz und Ansäuern mit Salzsäure erhält man Diphenylmaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2484) (R.).

x.x-Dibrom-phenylessigsäure, x.x-Dibrom-α-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, wenn man ein Gemisch von Brom und roher Bromphenylessigsäure (Gemisch von 2- und 4-Brom-phenylessigsäure) im geschlossenen Gefäß mehrere Monate der Einw. des Sonnenlichtes aussetzt (BEDSON, *Soc.* **37**, 97). — Nadeln (aus Wasser). F: 114—115°.

2-Jod-phenylessigsäure, 2-Jod-α-toluylsäure $C_8H_7O_2I = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 2-Jod-benzylbromid und KCN; man erhitzt es 4 Stdn. lang mit rauchender Salzsäure auf 125° (MABERY, ROBINSON, *Am.* **4**, 102. — Nadeln (aus Wasser). F: 110° (RAUM, *B.* **27**, 3233). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Äther, CS_2 und Ligroin (M., Ro.). — $AgC_8H_6O_2I$. Käsiger Niederschlag (M., Ro.).

2-Carboxymethyl-phenyljodidchlorid $C_8H_7O_2Cl_2I = Cl_2I \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung der 2-Jod-phenylessigsäure (RAUM, *B.* **27**, 3234). — Gelbe Krystalle. Wasser bewirkt Spaltung in HCl und eine in Äther unlösliche bei 119° schmelzende Verbindung $C_8H_6O_2ClI$.

4-Jod-phenylessigsäure, 4-Jod-α-toluylsäure $C_8H_7O_2I = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht durch Umsetzung von 4-Jod-benzylbromid mit KCN; man verseift es durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° (MABERY, JACKSON, *B.* **11**, 56; *Am.* **2**, 253). — Platten (aus Wasser). F: 135°. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 und Eisessig. — $AgC_8H_6O_2I$. Tafeln (aus Wasser). — $Ba(C_8H_6O_2I)_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich.

Nitril, 4-Jod-benzylcyanid, p-Jod-benzylcyanid $C_8H_6NI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Platten (aus Alkohol). F: 50,5°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Benzol und Eisessig (MABERY, JACKSON, *B.* **11**, 56; *Am.* **2**, 253).

2-Nitro-phenylessigsäure, 2-Nitro-α-toluylsäure $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* In kleiner Menge neben 4-Nitro-phenylessigsäure beim Nitrieren von Phenylessigsäure (RADZISZEWSKI, *B.* **3**, 648; BEDSON, *Soc.* **37**, 91, 92). Das Nitril (s. u.) entsteht aus 2-Nitrobenzylchlorid und KCN durch Kochen in alkoh.-wäßr. Lösung; man verseift es durch Kochen mit konz. Salzsäure (GABRIEL, BORGMANN, *B.* **16**, 2066; BAMBERGER, *B.* **19**, 2635). 2-Nitrophenylessigsäure entsteht beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (REISSERT, *B.* **30**, 1041). Aus 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure durch Oxydation mit H_2O_2 in verd. Natronlauge (RE., *B.* **30**, 1043; **41**, 3925). — Nadeln (aus Wasser); Tafeln (bei freiwilligem Verdunsten der alkoh. Lösung). Monoklin prismatisch (BAKER, *Soc.* **37**, 93; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 559). F: 137—138° (BE.), 141° (H. SALKOWSKI, *B.* **17**, 507). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 2-Nitro-benzoesäure (BE.; vgl. RA.). Liefert bei Behandlung der neutralisierten und mit Salmiak versetzten Lösung mit Zinkstaub anscheinend primär ein Salz der 2-Hydroxylamino-phenylessigsäure, das sich in der Lösung rasch verändert; beim Ansäuern der Lösung erhält man 2-Azoxyphenylessigsäure (Syst. No. 2214) (RE., *B.* **41**, 3924). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und H_2SO_4 bei 28—34° N-Oxy-oxindol (Syst. No. 3183) neben kleinen Mengen Oxindol (Syst. No. 3183) (RE., *B.* **41**, 3925). Kondensiert sich mit 2-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu α.β-Bis-[2-nitro-phenyl]-acrylsäure (Syst. No. 953), mit 2-Amino-vanillin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu 3-[2-Nitro-phenyl]-8-methoxy-7-acetoxy-carbostyril (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3240) (PSCHORR, *B.* **39**, 3120). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 2H_2O$. Schuppen. Zersetzt sich bei 100—110° (BE.).

[Formel: $CH_3 \cdot CO \cdot O$-substituierter Benzolring mit $CH{=}C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, $N{=}C \cdot OH$ und $O \cdot CH_3$]

Methylester $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp: 264° (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **25**, 793).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylessigsäure mit Alkohol + HCl (REISSERT, SCHERK, *B.* 31, 395). — Spieße (aus wenig 95%/igem Alkohol). F: 69° (R., SCH.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien (R., SCH.). — Gibt mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat in absol. Alkohol das Oxim des 2-Nitro-phenylglyoxylsäure-äthylesters (Syst. No. 1289) (BORSCHE, *B.* 42, 3599). Liefert beim Erwärmen mit Salicylaldehyd und Piperidin auf 150° 3-[2-Nitro-phenyl]-cumarin $C_6H_4 \langle {CH:C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \atop O—CO}$ (Syst. No. 2468) (B.).

Amid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* In geringen Mengen aus dem Oxim der 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure (Syst. No. 1290) durch Erhitzen für sich auf 160° oder durch Kochen mit Wasser, neben 2-Nitro-benzylcyanid (REISSERT, *B.* 41, 3814). Aus dem Äthylester der 2-Nitro-phenylessigsäure durch Digestion mit alkoh. Ammoniak in der Druckflasche bei 100° (R.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161°.

Nitril, 2-Nitro-benzylcyanid, o-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von 1 Tl. Benzylcyanid in 5 Tle. Salpetersäure (D: 1,50), neben überwiegend 4-Nitro-benzylcyanid und wenig 3-Nitro-benzylcyanid; man trennt in essigsaurer Lösung durch systematische Krystallisation; hierbei scheidet sich zunächst die 4-Nitroverbindung aus; dann krystallisiert im allgemeinen die 2-Nitroverbindung und zuletzt die 3-Nitroverbindung (SALKOWSKI, *B.* 17, 507). Entsteht neben anderen Produkten bei 6—7-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 21 g 2-Nitro-benzylchlorid mit 7 g KCN, gelöst in wenig Wasser; man fällt mit dem 2—3-fachen Vol. Wasser, kocht den abfiltrierten Niederschlag mit der 80—100-fachen Menge Wasser und filtriert heiß; beim Erkalten krystallisiert 2-Nitro-benzylcyanid aus, das man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol weiter reinigt (BAMBERGER, *B.* 19, 2635). Durch Erhitzen des Oxims der 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure für sich auf 160° oder durch Kochen mit Wasser, neben 2-Nitro-phenylacetamid (REISSERT, *B.* 41, 3814). — Prismen (aus Eisessig oder Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 84° (S.), 83—84° (R.), 82,5° (BA.). Reichlich löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in den übrigen organischen Solvenzien (BA.). — Liefert mit Jod und Natriummethylat in methylalkoh. Lösung 2.2'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben (HELLER, *A.* 332, 259, 283). Wird durch Kochen mit Salzsäure zu 2-Nitro-phenylessigsäure verseift (BA.; vgl. GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2066). Geht beim Kochen mit KCN, 2-Nitro-benzylchlorid und Alkohol in 2.2'-Dinitro-α-cyan-dibenzyl (Syst. No. 952) über (BA.). Die Lösungen von 2-Nitro-benzylcyanid werden durch Zusatz von etwas Alkali tief blauviolett (BA.).

3-Nitro-phenylessigsäure, 3-Nitro-α-toluylsäure $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Kochen von 3-Nitro-benzylchlorid mit KCN in wäßr.-alkoh. Lösung (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2064), ferner bei der Nitrierung von Benzylcyanid neben 2- und vorwiegend 4-Nitro-benzylcyanid (vgl. oben 2-Nitro-benzylcyanid) (SALKOWSKI, *B.* 17, 507). Man zerlegt das Nitril durch Kochen mit konz. Salzsäure (G., B.; S.). — Nadeln (aus Wasser). F: 117° (G., B.), 120° (S.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-phenylessigsäure (Syst. No. 1905) (G., B.). — $AgC_8H_6O_4N$. Krystalle, erhalten beim Versetzen einer heißen Lösung des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (G., B.).

Amid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Nitrieren von Phenylacetamid mit Salpeterschwefelsäure neben 4-Nitro-phenylacetamid (PURGOTTI, *G.* 20, 596). — Säulen (aus Wasser). F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Nitril, 3-Nitro-benzylcyanid, m-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Siehe 3-Nitro-phenylessigsäure. — *Darst.* Aus 10 g 3-Nitro-benzylchlorid in 45 g Alkohol durch 2 g KCN in 4 g Wasser bei 50—60° (HELLER, *A.* 358, 357). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 61—62° (H.), 61° (SALKOWSKI, *B.* 17, 506). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwer in Ligroin (H.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-benzylcyanid (S.). Liefert mit Jod und methylalkoh. Natriummethylat 3.3'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben (H.). Wird durch Erhitzen mit Salzsäure zu 3-Nitro-phenylessigsäure verseift (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2064; S.).

4-Nitro-phenylessigsäure, 4-Nitro-α-toluylsäure $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Phenylessigsäure in rauchender Salpetersäure neben 2-Nitro-phenylessigsäure (MAXWELL, *B.* 12, 1765; BEDSON, *Soc.* 37, 91; vgl. RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209; 3, 648). Das Nitril entsteht bei der Nitrierung von Benzylcyanid mit Salpetersäure (D: 1,5) (R., *B.* 3, 198; GABRIEL, *B.* 14, 2342), neben geringen Mengen 2- und 3-Nitro-benzylcyanid (vgl. oben bei 2-Nitro-benzylcyanid) (SALKOWSKI, *B.* 17, 505); man verseift das Nitril durch 20 Minuten langes Kochen mit 10 Tln. rauchender Salzsäure (GA., *B.* 15, 834 Anm. 2). — *Darst.* Man löst 100 g Phenylessigsäure in 400 ccm konz. Schwefelsäure, gibt langsam unter Kühlung mit Wasser ein Gemisch von 100 ccm konz. Schwefelsäure und 36 ccm Salpetersäure (D: 1,52) hinzu, gießt am nächsten Tage auf 2 kg Eis, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert aus

heißem Wasser um; in der Mutterlauge bleibt 2-Nitro-phenylessigsäure und unverändertes Ausgangsmaterial (BORSCHE, *B.* **42**, 3596). — Nadeln (aus Wasser). F: 151,5—152° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Wasser (M.). — Wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu 4-Nitro-benzoesäure oxydiert (BE.; vgl. R., *B.* **2**, 209). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-phenylessigsäure (Syst. No. 1905) (BE.; vgl. R., *B.* **2**, 209). Reduktion mit Natriumamalgam ergibt die Azoverbindung $[HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:]_2$ (Syst. No. 2139) (WITTENBERG, Ж. **16**, 590; *B.* **17** Ref., 432). Einw. von $(NH_4)_2S$ auf 4-Nitro-phenylessigsäure: R., *B.* **2**, 210; vgl. WI. — $AgC_8H_6O_4N$. Nadeln (aus Wasser). In kaltem Wasser schwer löslich (M.). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 7H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser; gibt an der Luft leicht $5H_2O$ ab (BE.). — $Zn(C_8H_6O_4N)_2 + H_2O$. Nadeln (M.).

Methylester $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure mit Methylalkohol + HCl (MAXWELL, *B.* **12**, 1765). — Nadeln (aus Ligroin). F: 54°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Etwas alkoh. Kalilauge färbt die alkoh. Lösung des Esters violett.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure mit Alkohol + HCl (MAXWELL, *B.* **12**, 1767; vgl. RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 209). Durch Nitrierung von Phenylessigsäureäthylester (R.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 64° (R.), 65,5—66° (M.). Kp_{20}: 196—197° (BORSCHE, *B.* **42**, 3596). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin (M.). — Liefert in Alkohol mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat das Oxim des 4-Nitro-phenylglyoxylsäure-esters (Syst. No. 1289) (B.). Gibt mit Benzaldehyd und wenig Piperidin bei ca. 160° ein Reaktionsprod., das bei der Verseifung mit Schwefelsäure α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure (Syst. No. 953) liefert (B.). Gibt mit 4-Nitro-benzaldehyd und wenig Piperidin bei ca. 160° α.β-Bis-[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester (B.). Reagiert mit Salicylaldehyd und etwas Piperidin bei 150° unter Bildung von 3-[4-Nitro-phenyl]-cumarin $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ O—CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2468) (B.). — Wird durch alkoh. Kali violett gefärbt (M.).

Amid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt die Lösung von 1 Vol. des Nitrils (s. u.) in 10 Vol. konz. Schwefelsäure kurze Zeit auf 100° und gießt nach dem Erkalten in Wasser (GABRIEL, *B.* **14**, 2342). Aus Phenylacetamid mit Salpeterschwefelsäure (PURGOTTI, *G.* **20**, 595). Aus Phenylacetamid (1 g) durch allmählichen Zusatz zu höchstkonzentrierter, durch Eiswasser abgekühlter Salpetersäure (5 g) (TAVERNE, *R.* **16**, 254). — Prismen. F: 197—198° (P.), 190—192° (G.). Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol (P.).

Methylamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylessigsäure-methylamid durch höchstkonzentrierte Salpetersäure (TAVERNE, *R.* **16**, 35). Man erhitzt 4-Nitro-phenylessigsäure mit Benzoylchlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbad und fügt eine Lösung von Methylamin in Wasser und 10%ige Natronlauge hinzu (ORTON, *Soc.* **79**, 1353). — Krystalle (aus Aceton oder Chloroform). F: 159° (O.), 156—157° (T.). Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer Wasser und Petroläther (O.).

Dimethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäure-dimethylamid durch konz. Salpetersäure (TAVERNE, *R.* **16**, 38). — Krystalle (aus Äther). F: 90—91°.

4-Nitro-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Phenacetursäure in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 4 Tln. Salpetersäure (D: 1,33) und 6 Tln. konz. Schwefelsäure; man läßt 1 Stde. lang stehen und fällt dann durch Eis (HOTTER, *J. pr.* [2] **38**, 110). — Nadeln (aus Wasser). F: 173°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und in siedendem Chloroform, leicht in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Nitro-phenylessigsäure. — $AgC_{10}H_9O_5N_2$. Büschelförmige Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_{10}H_9O_5N_2)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Nitro-phenacetonitril, 4-Nitro-benzylcyanid, p-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von Benzylcyanid in Salpetersäure (RADZISZEWSKI, *B.* **3**, 198; GABRIEL, *B.* **14**, 2342), neben wenig 2- und 3-Nitro-benzylcyanid (SALKOWSKI, *B.* **17**, 507). — *Darst.* Aus Benzylcyanid und 100%iger Salpetersäure bei höchstens 33° (ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **66**, 369). Durch Eintragen von 117 g Benzylcyanid in 700 g gut gekühlte Salpetersäure (D: 1,52); die Lösung wird nach mehrstündigem Stehen auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Produkt zweimal aus Alkohol umkrystallisiert (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 170). — Tafelförmige Blättchen. F: 114° (RA.), 114,5° (Z.), 116° (G.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-benzylcyanid (Syst. No. 1905) (CZUMPELIK, *B.* **3**, 474; GABRIEL, *B.* **15**, 835). Liefert bei der Einw. von Jod und Natriummethylat in Methylalkohol 4.4'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben (Syst. No. 994) (HELLER, *A.* **332**,

258, 279). Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure zu 4-Nitro-phenylessigsäure verseift (G., *B.* **15**, 834 Anm. 2; vgl. G., *B.* **14**, 2342). Liefert mit konz. Schwefelsäure bei 100° 4-Nitro-phenylacetamid (G., *B.* **14**, 2342). Gibt in Alkohol mit Nitrosobenzol in Gegenwart von Soda das Anil des 4-Nitro-benzoylcyanids (Syst. No. 1652) (SACHS, *B.* **34**, 500). Verbindet sich bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat mit Benzaldehyd zu α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril (Syst. No. 953) (REMSE, *B.* **23**, 3134). Kondensiert sich mit p-Nitroso-diäthylanilin in Alkohol, besonders leicht bei Gegenwart von etwas Alkali, zum p-Diäthylamino-anil des 4-Nitro-benzoylcyanids (Syst. No. 1773) (EHRLICH, SACHS, *B.* **32**, 2346). Analog verläuft die Kondensation mit Nitrosoverbindungen der Pyrazolreihe, z. B. mit 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 664). 4-Nitro-benzylcyanid gibt mit Benzol-diazoniumchlorid und alkoh. Kali das Phenylhydrazon des 4-Nitro-benzoylcyanids (Syst. No. 2048) (PERKIN, *B.* **16**, 341). Löst sich in alkoh. Kali mit intensiv carmoisinroter Farbe (v. RICHTER, *B.* **21**, 2477).

Phenylnitroessigsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(:NO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Phenylessigsäureäthylester und Äthylnitrat in Äther bei Gegenwart von Natrium; man zersetzt sie durch Säuren (W. WISLICENUS, ENDRES, *B.* **35**, 1755). — Nicht unzersetzt destillierbares Öl. — Durch Kochen mit Natronlauge entsteht die Natriumverbindung des Phenylisonitromethans (Bd. V, S. 326). Frisch dargestellter und in Äther gelöster Ester gibt nach Zusatz von Alkohol mit $FeCl_3$ intensiv braunrote Färbung.

Phenylnitroacetamid $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(:NO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. Besitzt nach VAN PESKI jun. (*B.* **42**, 2763) die Isonitrokonstitution. — *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln des Natriumsalzes des Phenylnitroacetonitrils (s. u.) mit H_2O_2 und Natronlauge; man zersetzt es in wäßr. Lösung unter Eiskühlung durch verd. Salzsäure (v. P. j., *B.* **42**, 2763). — Öl. Zersetzt sich sehr schnell unter Bildung eines braunroten zähen Sirups. — Durch Einw. von Brom auf die Lösung des Natriumsalzes entsteht Phenylbrom-nitroacetamid. Phenylnitroacetamid gibt in äther. Lösung mit alkoh. $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. — Natriumsalz. Weiße Stäbchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung.

Phenylnitroacetonitril $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(:NO_2H)\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Eintragen von Benzylcyanid und Äthylnitrat in eine alkoh. Lösung der berechneten Menge Natrium; man zersetzt ihre wäßr. Lösung unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure (W. WISLICENUS, ENDRES, *B.* **35**, 1757). — Öl, das in Eis erstarrt. Nicht unzersetzt destillierbar; zersetzt sich bei der Destillation mit Wasserdampf unter Abspaltung von salpetriger Säure und Bildung von α.α'-Dicyan-stilben (W. W., E.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braungrün (im durchfallenden Licht dunkelrot) (W. W., E.). Die Salze $C_6H_5\cdot C(:NO_2Me)\cdot CN$ und entsprechenden Äther sind farblos (HANTZSCH, *B.* **40**, 1541). — Das Natriumsalz wird durch Zinkstaub in alkal. Lösung zum Oxim des Benzoylcyanids (Syst. No. 1289) reduziert (W. W., E., *B.* **35**, 1759). Gibt beim Einleiten von Chlor in die gekühlte wäßr. Lösung Phenylchlornitroacetonitril (S. 458) (W. W., SCHÄFER, *B.* **41**, 4170). Reagiert mit Brom unter Bildung von Phenylbromnitroacetonitril (S. 459) (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **66**, 329). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser sehr leicht Phenylnitroacetamidoxim (s. u.) (STEINKOPF, BENEDEK, *B.* **41**, 3567). Liefert beim Behandeln mit H_2O_2 und Natronlauge das Natriumsalz des Phenylnitroacetamids (s. o.) (VAN PESKI jun., *B.* **42**, 2763). Gibt beim Kochen mit starker Natronlauge die Natriumverbindung des Phenylisonitromethans (Bd. V, S. 326) (W. W., E., *B.* **35**, 1759). Gibt mit 10%iger Natronlauge bei 180—200° glatt Stilben (W. W., E., *B.* **36**, 1194). Liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumacetat ein Prod., welches sich spontan in ein Gemenge von viel 4- und wenig 2-Nitrophenylhydrazon des Benzoylcyanids $C_6H_5\cdot C(CN):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 2068) umlagert; ähnlich reagieren andere Diazoniumverbindungen (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **39** II, 550). — $NaC_8H_5O_2N_2$. Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Äther. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelgrün (W. W., E., *B.* **35**, 1757). — $AgC_8H_5O_2N_2$. Hellgelbes krystallinisches Pulver. Verpufft beim Erhitzen (W. W., E., *B.* **35**, 1758). Gibt beim Erhitzen mit CH_3I das Oxim des Benzoylcyanids (W. W., E., *B.* **35**, 1761).

Phenylnitroacetamidoxim $C_8H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (STEINKOPF, BENEDEK, *B.* **41**, 3567). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, weniger in Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol. Zersetzt sich beim Aufbewahren (besonders in geschlossenen Gefäßen). — Reduziert alkal. $HgCl_2$-Lösung in der Kälte. $FeCl_3$ gibt eine violette Färbung. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 153°. — $CuC_8H_7O_3N_3$. Hellgrüner unlöslicher Niederschlag. — $Ba(C_8H_8O_3N_3)_2$. Krystalle.

Phenylchlornitroacetonitril $C_8H_5O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot CCl(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die gekühlte wäßr. Lösung der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils (S. 457) (W. WISLICENUS, SCHÄFER, *B.* 41, 4170). — Leicht gelblich gefärbtes Öl, das sich beim Aufbewahren bald zersetzt. — Spaltet sich beim gelinden Erwärmen fast quantitativ in Chlor, Stickoxyd und Benzoylcyanid (Syst. No. 1289).

4-Brom-3-nitro-phenylessigsäure, 4-Brom-3-nitro-α-toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Wurde neben [x-Brom-x-nitro-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 167—169° (s. u.) und [x-Brom-x-nitro-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 162° (s. u.) bei der Nitrierung eines Gemisches von 2-Brom- und 4-Brom-phenylessigsäure erhalten (BEDSON, *B.* 10, 530; *Soc.* 37, 97; vgl. RADZISZEWSKI, *B.* 2, 207). — Grüngelbe, abgeplattete Nadeln (aus Wasser). F: 113—114° (BEDSON, *Soc.* 37, 97). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, leicht löslich in Alkohol und Äther (B., *B.* 10, 531; *Soc.* 37, 97). — Geht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in 4-Brom-3-nitro-benzoesäure über (B., *B.* 10, 531; *Soc.* 37, 97). — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2 + H_2O$. Gelbe Tafeln oder Nadeln. Ist in Wasser schwerer löslich als das Bariumsalz der bei 167—169° schmelzenden [x-Brom-x-nitro-phenyl]-essigsäure (B., *Soc.* 37, 98; vgl. *B.* 10, 530).

Methylester $C_9H_8O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 40—41° (BEDSON, *Soc.* 37, 98).

[x-Brom-x-nitro-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 167—169°, eso-Brom-eso-nitro-α-toluylsäure vom Schmelzpunkt 167—169° $C_8H_6O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* siehe im Artikel 4-Brom-3-nitro-phenylessigsäure. — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 167—169°; fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem (BEDSON, *B.* 10, 531; *Soc.* 37, 99). Ist in einem Gemisch von Wasser und Alkohol weniger löslich als die 4-Brom-3-nitro-phenylessigsäure (B.). — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Ist in Wasser leichter löslich als das Bariumsalz der 4-Brom-3-nitro-phenylessigsäure (B.).

Methylester $C_9H_8O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. F: 66—68° (BEDSON, *Soc.* 37, 100).

[x-Brom-x-nitro-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 162°, eso-Brom-eso-nitro-α-toluylsäure vom Schmelzpunkt 162° $C_8H_6O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* siehe im Artikel 4-Brom-3-nitro-phenylessigsäure. — Prismen (aus Eisessig), Nadeln (aus Wasser). F: 162° (BEDSON, *Soc.* 37, 101).

[4-Brom-phenyl]-nitroacetonitril $C_8H_5O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot CH(NO_2)\cdot CN$ bezw. $C_6H_4Br\cdot C(:NO_2H)\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung erhält man aus p-Brom-benzylcyanid und Äthylnitrat in Gegenwart von Natriumäthylat in alkoh.-äther. Lösung. Man trägt eine 5%ige wäßr. Lösung der Natriumverbindung unter guter Kühlung tropfenweise in verd. Schwefelsäure, löst das gebildete, allmählich erstarrte Öl durch Schütteln in Petroläther und vertreibt den Petroläther durch einen Luftstrom (W. WISLICENUS, ELVERT, *B.* 41, 4122). — Farblose Nädelchen. Schmilzt rasch erhitzt bei ca. 64° zu einer roten Flüssigkeit, die sich unter Gasentwicklung zersetzt (wobei eine über 100° schmelzende Verbindung entsteht). Wird beim Stehen schwach rosa; bei Winterkälte einige Tage haltbar; bei Zimmertemperatur beginnt die Zersetzung nach wenigen Stunden. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine starke trübrote Färbung. — Bei der Selbstzersetzung entstehen je nach der Temp. unter Abspaltung von Stickstoffoxyden und Wasser α-Nitro-α.α'-bis-[4-brom-phenyl]-bernsteinsäure-dinitril (Syst. No. 993), Bis-[4-brom-phenyl]-maleinsäure-dinitril (Syst. No. 994) und 4-Brom-benzoesäure. Die Reduktion des Natriumsalzes mit Zink + Natronlauge führt zu 4-Brom-α-amino-phenylessigsäure (Syst. No. 1905). Durch Einw. von Brom auf das Natriumsalz entsteht [4-Brom-phenyl]-bromnitroacetonitril (S. 459). Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht das Oxim des 4-Brom-benzoylcyanids (Syst. No. 1289). Durch Kochen des Natriumsalzes mit verd. Natronlauge erhält man das Natriumsalz des [4-Brom-phenyl]-isonitromethans (Bd. V, S. 334). Beim Erhitzen mit verd. Natronlauge im Rohr auf 150—160° entsteht 4.4'-Dibrom-stilben. Beim Übergießen des Natriumsalzes mit verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erhält man Bis-[4-brom-phenyl]-maleinsäure-dinitril. — $NaC_8H_4O_2N_2Br$. Blättchen (aus Alkohol). Beständig. Zersetzt sich über 300° plötzlich unter Aufglühen und Aufblähen zu einem kohligen Rückstand. Löslich in Wasser (neutral). $FeCl_3$ erzeugt einen Niederschlag von schwarzgrünen Flocken; die alkoh. Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ tief grünlichbraun. — $KC_8H_4O_2N_2Br$. Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 200° und schmilzt bei ca. 254° bis 256° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_8H_4O_2N_2Br$. Gelblichweißes Pulver. Gibt mit CH_3I den Methyläther des [4-Brom-phenyl]-isonitroacetonitrils (s. bei 4-Brom-phenylglyoxylsäure, Syst. No. 1289).

Phenylbromnitroacetamid $C_8H_7O_3N_2Br = C_6H_5\cdot CBr(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf das Natriumsalz des Phenylnitroacetamids (S. 457) (VAN PESKI jun., *B.* **42**, 2764). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 113°. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Brom und Stickoxyd ab unter Bildung von Phenylglyoxylsäureamid.

Phenylbromnitroacetonitril $C_8H_5O_2N_2Br = C_6H_5\cdot CBr(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylnitroacetonitrils (S. 457) durch Brom und Wasser (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **66**, 329). — Gelbes, stechend riechendes Öl. — Liefert beim gelinden Erwärmen neben wenig 4-Nitro-benzoylcyanid (?) Benzoylcyanid, Brom und Stickoxyd (W. WISLICENUS, SCHÄFER, *B.* **41**, 4169). Gibt mit rauchender Salpetersäure ein Produkt, das bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung 4-Nitro-benzoesäure liefert (F.).

[4-Brom-phenyl]-bromnitroacetonitril $C_8H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot CBr(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Brom auf das Natriumsalz des [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitrils (S. 458) (W. W., E., *B.* **41**, 4131). — Schwach gelbes Öl. Sehr zersetzlich. — Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbade 4-Brom-benzoylcyanid, Brom und Stickoxyd.

2.4-Dinitro-phenylessigsäure, 2.4-Dinitro-α-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylessigsäure mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 823). Beim Behandeln von 4-Nitro-phenylessigsäure mit Salpeterschwefelsäure (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 210). Beim Kochen von α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigester (Syst. No. 1291) mit verd. Schwefelsäure, neben CO_2, 2.4-Dinitro-toluol, Essigsäure und Alkohol (HECKMANN, *A.* **220**, 134). — *Darst.* Zu einem Gemisch von 56 g Phenylessigsäure und 240 ccm konz. Schwefelsäure gibt man eine Mischung von 120 ccm konz. Schwefelsäure und 60 ccm Salpetersäure (D: 1,5), wobei die Temp. 60° nicht überschreiten darf. Man gießt am nächsten Tage in 2 l Eiswasser (BORSCHE, *B.* **42**, 1313). — Farblose Nädelchen (aus Wasser). F: 179—180° (Zers.) (B.), 160° (R., *B.* **2**, 210; G., M.; H.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2.4-Dinitro-toluol (R., *B.* **3**, 648; G., M.; B.). Liefert mit Zinn und Salzsäure Aminooxindol (Syst. No. 3427) (G., M.). Beim Behandeln mit Schwefelammonium entsteht 2-Nitro-4-amino-phenylessigsäure (Syst. No. 1905) (G., M.). Die Alkalisalze zerfallen schon bei gewöhnlicher Temp., sofort beim Kochen mit Wasser, in Carbonate und 2.4-Dinitrotoluol (R., *B.* **3**, 648).

Methylester $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäure mit Methylalkohol + HCl (A. MEYER, *B.* **21**, 1307; BORSCHE, *B.* **42**, 1314). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82—83° (B.), 82° (A. M.). Leicht löslich in verd. Alkohol und in Äther (A. M.). — Gibt mit Isoamylnitrit und methylalkoh. Natriummethylat 6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 4308) (B.). Wird durch konz. Schwefelsäure verseift (B.). Kondensiert sich mit 4-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 150° zu β-[4-Nitro-phenyl]-α-[2.4-dinitro-phenyl]-acrylsäure-methylester (Syst. No. 953) (B.). Gibt mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat ein Reaktionsprodukt, das bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure Phenyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton (Bd. VII, S. 437) liefert (B.). Reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkoh.-wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung des Phenylhydrazons des 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäuremethylesters (Syst. No. 2048) (A. M.; V. MEYER, *B.* **22**, 320).

Äthylester $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäure durch Veresterung (GABRIEL, R. MEYER, *B.* **14**, 824). Durch Einw. von NH_3 auf α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester in absol. Äther (BORSCHE, *B.* **42**, 603). — Nadeln (aus Wasser). F: 35° (G., R. M.). Leicht löslich in den üblichen Solvenzien, schwer in Wasser (G., R. M.).

4-Chlor-2.6-dinitro-phenylessigsäure, 4-Chlor-2.6-dinitro-α-toluylsäure $C_8H_5O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure durch siedende wasserfreie Salpetersäure oder durch ein Gemisch von roter rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) bei ca. 50° (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 563). — Schwach gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 167°.

3.5-Dichlor-2.4- oder 2.6-dinitro-phenylessigsäure, 3.5-Dichlor-2.4- oder 2.6-dinitro-α-toluylsäure $C_8H_4O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von 5 g 3.5-Dichlor-2.4- oder 2.6-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 979) mit 500 ccm Schwefelsäure (D: 1,44) (JACKSON, LAMAR, *Am.* **18**, 679). — Gelblichweiße Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). F: 140°. Unlöslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroin. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht der entsprechende Äthylester. — $NaC_8H_3O_6N_2Cl_2$. Krystallinisch.

Äthylester $C_{10}H_8O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Kochen mit Alkohol (JACKSON, LAMAR, *Am.* **18**, 682). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67—68°. Sehr leicht löslich in Äther und Aceton.

[Trichlor-dinitro-phenyl]-essigsäure, eso-Trichlor-eso-dinitro-α-toluylsäure $C_8H_3O_6N_2Cl_3 = (O_2N)_2C_6Cl_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht, wenn Natriummalonester und 2.4.5.6-Tetrachlor-1.3-dinitro-benzol kondensiert werden und das Reaktionsprod. mit Wasserdampf destilliert wird; man verseift den Äthylester durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (JACKSON, CARLTON, *Am.* **31**, 363, 383). — Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 190—191°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in kaltem Benzol und Ligroin. Unlöslich in kalter, löslich in warmer Natronlauge mit gelber Farbe.

Äthylester $C_{10}H_7O_6N_2Cl_3 = (O_2N)_2C_6Cl_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 87—88°; leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser (JACKSON, CARLTON, *Am.* **31**, 383).

5-Brom-2.4-dinitro-phenylessigsäure, 5-Brom-2.4-dinitro-α-toluylsäure $C_8H_5O_6N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 2 g 5-Brom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 979) mit 100 ccm Schwefelsäure (D: 1,44) (JACKSON, ROBINSON, *Am.* **11**, 549). — Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). F: 177°. Unlöslich in Ligroin und CS_2, sehr schwer löslich in $CHCl_3$, leicht in Aceton und Eisessig. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol (sehr langsam auch beim Kochen mit Wasser), in CO_2 und 5-Brom-2.4-dinitro-toluol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit säurehaltigem Wasser. — $AgC_8H_4O_6N_2Br$. Flockiger Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

2.4.6-Trinitro-phenylessigsäure, 2.4.6-Trinitro-α-toluylsäure $C_8H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von 2.4.6-Trinitro-phenylmalonsäureester (Syst. No. 979) mit verd. Schwefelsäure (D: 1,44) (JACKSON, PHINNEY, *B.* **28**, 3067; *Am.* **21**, 430). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 161°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in 2.4.6-Trinitro-toluol und CO_2.

3.5-Dichlor-2.4.6-trinitro-phenylessigsäure-äthylester $C_{10}H_7O_8N_3Cl_2 = (O_2N)_3C_6Cl_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriummalonester auf 2.4.6-Trichlor-1.3.5-trinitrobenzol und Behandlung des Reaktionsprod. mit Wasserdampf (JACKSON, SMITH, *Am.* **32**, 175). — Weiße Prismen. F: 130—131°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, löslich in kaltem Alkohol, Äther, CS_2, Eisessig, schwer löslich in Ligroin; unlöslich in Wasser. Löst sich in heißer Natronlauge mit roter Farbe. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° entsteht 3.5-Dichlor-2.4.6-trinitro-toluol.

Schwefelanaloga der Phenylessigsäure und ihre Derivate.

Phenylmonothioessigsäure, Monothio-α-toluylsäure $C_8H_8OS = C_6H_5.CH_2\cdot CO\cdot SH$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot OH$. *B.* Aus Phenacetylchlorid beim Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von KSH (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1457). — Öl. — Wird an der Luft langsam zu Diphenacetyl-disulfid (s. u.) oxydiert.

S-Phenacetyl-isothioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Phenacetylchlorid und Thioharnstoff in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 924). — $C_9H_{10}ON_2S + HCl$. Prismen. F: 81—82°. Wird beim Kochen mit Wasser in HCl, Phenylessigsäure und Thioharnstoff zerlegt.

Diphenacetyldisulfid $C_{16}H_{14}O_2S_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot S-]_2$. *B.* In einer wäßr. Lösung von phenylmonothioessigsaurem Natrium mittels fein gepulverten Jods (JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1457). — Platten (aus 95%igem Alkohol). F: 62°. Unlöslich in Natronlauge.

Phenylthioacetamid $C_8H_9NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(SH){:}NH$. *B.* In eine Lösung von 200 g Benzylcyanid in 500 g Alkohol und 45 g alkoholischem Ammoniak wird mehrere Tage lang H_2S eingeleitet und das Prod. verschlossen einige Wochen stehen gelassen (BERNTHSEN, *A.* **184**, 292; vgl. COLOMBO, SPICA, *G.* **5**, 124; *B.* **8**, 821). Beim Behandeln von Phenacetamid mit P_2S_5 (B., *B.* **11**, 503). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97,5—98° (B., *A.* **184**, 295). Rhombisch (VOM RATH, *A.* **184**, 295). Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (B., *A.* **184**, 295). — Zerfällt bei der Destillation in H_2S und Benzylcyanid (B., *A.* **184**, 296). Bei der Einw. von Jod auf die alkoh. Lösung von Phenylthioacetamid entsteht 3.5-Dibenzyl-1.2.4-thiodiazol $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\langle{}^{N}_{N-S}\rangle C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496) (B., *A.* **184**, 309; A. W. HOFMANN, GABRIEL, *B.* **25**, 1578). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam unter zeitweiligem Zusatz von Essigsäure in Alkohol entsteht β-Phenyläthylamin und eine Verbindung $C_{24}H_{27}NS_2$ (S. 461) (B., *A.* **184**, 300; vgl. C., S.). Beim Kochen

mit Ammoniak werden Schwefelammonium und Phenacetamid gebildet (B., *A.* **184**, 297). Beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Phenylthioacetamid an der Luft bildet sich das thioschwefelsaure Salz des Phenacetamidins (B., *A.* **184**, 321). Das salzsaure Salz des Phenacetamidins entsteht bei mehrtägiger Einw. von $HgCl_2$ auf eine alkoh., mit Ammoniak versetzte Lösung von Phenylthioacetamid (B., *A.* **184**, 340). Bei der Einw. von wäßr. Hydrazinlösung entsteht 3.6-Dibenzyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid (Syst. No. 4026) (JUNGHAHN, *B.* **31**, 312). Phenylthioacetamid wird bei kurzem Erwärmen mit Kalilauge unter Bildung von H_2S und Benzylcyanid zerlegt (B., *A.* **184**, 297). Den gleichen Zerfall erleidet Phenylthioacetamid beim Digerieren der alkoh. Lösung mit HgO, sowie bei der Einw. von $HgCl_2$ oder Bleiacetat auf die Lösung in verd. Alkohol (B., *A.* **184**, 298). Phenylthioacetamid wird durch verd. Salzsäure unter Bildung von NH_3, H_2S und Phenylessigsäure gespalten (B., *A.* **184**, 297). Phenylthioacetamid reagiert mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temp. unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Phenylisothioacetamid-S-methyläther (s. u.) (B., *A.* **192**, 56; **197**, 343). Mit Benzaldehyd vereinigt sich Phenylthioacetamid zu Benzal-bis-phenylthioacetamid (s. u.) (B., *A.* **184**, 301). Beim Erhitzen von Phenylthioacetamid mit salzsaurem Anilin wird N-Phenyl-phenacetamidin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1611) gebildet (B., *A.* **184**, 342).

Verbindung $C_{24}H_{27}NS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2)(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$ (?). *B.* Neben β-Phenyl-äthylamin beim Behandeln einer alkoh., durch Essigsäure zeitweise neutralisierten Lösung von Phenylthioacetamid mit Natriumamalgam (BERNTHSEN, *A.* **184**, 301). — Tafeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 107.5—108°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Äther, sehr leicht in CS_2 und Chloroform. — Beim Erwärmen mit Kalilauge werden NH_3 und H_2S abgeschieden.

Benzal-bis-phenylthioacetamid $C_{23}H_{22}N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Phenylthioacetamid bei 3—4-stdg. Erhitzen (BERNTHSEN, *A.* **192**, 59). — Öl. — Gibt in alkoh. Lösung mit Platinchlorid einen Niederschlag $C_{23}H_{22}N_2S_2 + PtCl_4$ (B.).

Phenylisothioacetamid-S-methyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht aus Phenylthioacetamid und CH_3I bei gewöhnlicher Temp. (BERNTHSEN, *A.* **192**, 56; **197**, 343). — Der freie Thioäther ist sehr unbeständig und zerfällt schon im Exsiccator in Benzylcyanid und Methylmercaptan (B., *A.* **192**, 59; **197**, 345). — $C_9H_{11}NS + HI$. F: 138—139° (B., *A.* **192**, 56). — $2C_9H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (B., *A.* **192**, 58).

Phenylisothioacetamid-S-äthyläther $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von Benzylcyanid und Äthylmercaptan (BERNTHSEN, *A.* **197**, 347). Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Phenylthioacetamid mit Äthylbromid bei 100° (B., *A.* **192**, 57), das jodwasserstoffsaure Salz analog mit Äthyljodid (B., *A.* **197**, 343). — Der freie Äther, aus den Salzen durch Natronlauge abgeschieden, ist ölig und zerfällt sehr leicht in Mercaptan und Benzylcyanid; seine alkoh. Lösung gibt mit Metallsalzen Niederschläge (B., *A.* **192**, 59; **197**, 343). — $C_{10}H_{13}NS + HCl$. Prismen. F: 118—121°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., *A.* **197**, 347). — Bromwasserstoffsaures Salz. Prismen (B., *A.* **192**, 57). — $C_{10}H_{13}NS + HI$. Braungelbe Prismen. F: 115—116° (nach vorhergehendem Erweichen); sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (B., *A.* **197**, 344). — $2C_{10}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Schmilzt unter 130° (B., *A.* **197**, 344).

Phenylisothioacetamid-S-phenyläther $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch kurzes Einleiten von HCl in ein eisgekühltes Gemisch von Benzylcyanid und Thiophenol; man erhält die freie Base durch Zerlegung des salzsauren Salzes in Wasser mit Natronlauge und sofortiges Ausschütteln mit Äther (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* **36**, 3466). — Sehr leicht zersetzliche Nädelchen. — $C_{14}H_{13}NS + HCl$. Krystallinisch. F: 158°. Ziemlich beständig.

2-Chlor-phenylthioacetamid $C_8H_8NClS = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot C(SH):NH$. *B.* Aus 2-Chlor-benzylcyanid durch H_2S in Alkohol bei 100° (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 555). — Blättchen (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phenyldithioessigsäure, Dithio-α-toluylsäure $C_8H_8S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS_2H$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchloridlösung (40 g Benzylchlorid, 7,7 g Mg und ca. 100 ccm Äther) und CS_2 (24 g) (HOUBEN, *B.* **39**, 3227). — Scharf riechende, ölige, rotgelbe Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum; sehr leicht löslich in vielen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien mit dunkelrotbrauner Farbe. — Kupfersalz. Rotbrauner Niederschlag. Wenig beständig. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol und Aceton, kaum löslich in Alkohol. — $Zn(C_8H_7S_2)_2$. Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 221°. — $Pb(C_8H_7S_2)_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 149°. Wird durch konz. Säuren zerlegt.

Bis-phenylthioacetyl-disulfid $C_{16}H_{14}S_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus phenyldithioessigsaurem Natrium und Jod in KI-Lösung (HOUBEN, *B.* **39**, 3229). — Leuchtend gelb. F: 78°. Löslich in Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Essigester und Eisessig, so gut wie unlöslich in Alkohol.

6. ***2-Methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Methyl-benzoesäure, o-Toluylsäure*** $C_8H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. Nach diesem Schema werden in diesem Handbuch auch die von „o-Toluylsäure" abgeleiteten Namen beziffert. — *B.* o-Jod-toluol gibt beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester und Natrium o-Toluylsäure-äthylester (KEKULÉ, *B.* **7**, 1007). o-Toluylsäure bildet sich aus Cantharen C_8H_{12} (Bd. V, S. 118) durch Oxydation mit kochender verd. Salpetersäure (PICCARD, *B.* **12**, 579). Beim Kochen von o-Xylol mit verd. Salpetersäure [1 Vol. Salpetersäure (D: 1,4) und 2 Vol. Wasser] (FITTIG, BIEBER, *A.* **156**, 242). Aus o-Xylol mit kochender Permanganatlösung (JACOBSEN, *B.* **10**, 1013). Aus o-Äthyl-toluol durch Oxydation mit verd. Salpetersäure (SCHULTZ, *B.* **42**, 3616). Aus 1.3-Dioxy-naphthalin durch mehrstündiges Erhitzen mit $60^0/_0$iger Natronlauge auf 180—190° (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1611); in ähnlicher Weise aus 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) sowie den entsprechenden Amino-naphthalin-sulfonsäuren, ferner aus Naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (KALLE & Co., D. R. P. 79028; *Frdl.* **4**, 147), wobei intermediäre Bildung von 1.3-Dioxy-naphthalin anzunehmen ist (FRIEDLÄNDER, RÜDT). Aus o-Tolunitril (S. 466) durch Kochen mit alkoh. Kali (FITTIG, RAMSAY, *A.* **168** 246), durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° (WEITH, *B.* **6**, 419), durch Kochen mit $75^0/_0$iger Schwefelsäure (CAHN, *B.* **19**, 756; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, CAHN, *A.* **240**, 280). Beim Kochen von Phthalid mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und gelbem Phosphor (HESSERT, *B.* **11**, 238; RACINE, *A.* **239**, 72). Beim Erhitzen von Phthalan (o-Xylylenoxyd) mit metallischem Natrium bildet sich o-toluylsaures Natrium (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **40**, 965). — *Darst.* Man kocht o-Tolunitril $1^1/_2$ Stdn. mit dem 4-fachen Gewicht $75^0/_0$iger Schwefelsäure (CAHN, *B.* **19**, 756; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, C., *A.* **240**, 280).

CO_2H (1), CH_3 (2) — Benzolring mit Bezifferung 1–6, (2^1)

Spieße (aus verd. wäßr. Lösung). F: 105° (KALLE & Co.; FRIEDLÄNDER, RÜDT), 104° (JACOBSEN), 103,5—104° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221), 102,5—103° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 169), 102° (FITTIG, BIEBER). Kp_{751}: 258,5—259° (korr.) (MARKOWNIKOW, SERNOW, Ж. **25**, 633; *J. pr.* [2] **49**, 66). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (FI., BIE.). $D_4^{114,6}$: 1,0621 (EIJKMAN, *R.* **12**, 178). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol (FITTIG, BIEBER). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 370. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. $n_\alpha^{114,6}$: 1,50670; $n_\beta^{114,6}$: 1,52537 (EIJKMAN). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 929,8 Cal., bei konstantem Druck: 929,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 133). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,2\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 269), bei 0°: 1.45×10^{-4}, bei 25°: $1,25\times10^{-4}$, bei 50°: $1,01\times10^{-4}$ (EULER, *Ph. Ch.* **21**, 265), bei 25°: $1,3\times10^{-4}$, bei 60°: $9,4\times10^{-5}$, bei 99°: $5,8\times10^{-5}$ (SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 517). Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Chlorwasserstoff und flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 1421. — o-Toluylsäure wird von Chromsäuregemisch vollständig verbrannt (FITTIG, RAMSAY, *A.* **168**, 249). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2′) und Phthalid (C. FISCHER, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3218). Wird von alkal. Permanganatlösung zu Phthalsäure oxydiert (WEITH, *B.* **7**, 1058; MERZ, WEITH, *B.* **10**, 752; CLAUS, PIESZCEK, *B.* **19**, 3085). Auch beim Schmelzen mit Ätzkali und Bleidioxyd entsteht Phthalsäure, neben kleinen Mengen einer bei 270—280° schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Säure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 799). Ferner wird o-Toluylsäure beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (PICCARD, *B.* **12**, 580). o-Toluylsäure liefert bei 0° mit absol. Salpetersäure ein Gemisch von Mononitrosäuren vom Schmelzpunkt 144—146°, das durch Krystallisation der Methylester aus Methylalkohol in die 3-Nitro-2-methyl-benzoesäure und 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure geschieden wird; bei Zimmertemperatur entsteht 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 170; vgl. FITTIG, BIEBER, *A.* **156**, 244; FI., RAMSAY, *A.* **168**, 250). o-Toluylsäure gibt bei Reduktion mit Natrium und Amylalkohol als Hauptprodukt trans-Hexahydro-o-tolylsäure, als Nebenprodukt cis-Hexahydro-o-tolylsäure (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **26**, 335). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure o-Tolylcarbinol (METTLER, *B.* **39**, 2938). Liefert bei der Chlorierung in Chloroform bei Gegenwart von Eisen (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 311) oder längerer Behandlung mit Chlor in Eisessig (CLAUS, BAYER, *A.* **274**, 311) 3- und 5-Chlor-2-methyl-benzoesäure. Läßt man o-Toluylsäure mit überschüssigem Brom 24 Stdn. stehen, so erhält man 5-Brom-2-methyl-benzoesäure (F: 167°) (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1956; vgl. V. MEYER, *B.* **28**, 187). Dieselbe Säure entsteht neben etwas Bromphthalid $C_6H_3Br{<}{CH_2 \atop CO}{>}O$ (F: 98—100°) (Syst. No. 2463)

beim Erwärmen von o-Toluylsäure mit etwas mehr als 2 At.-Gew. Brom und etwas Wasser auf 140° (RACINE, *A.* **239**, 74). Bei der Einw. von Bromdampf auf o-Toluylsäure bei 140° entsteht Phthalid (HJELT, *B.* **19**, 412). Beim Erhitzen von o-Toluylsäure mit konz. Schwefelsäure auf 160° erhält man 2-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5) (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1959; vgl. BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1883); mit Pyroschwefelsäure entsteht bei 170° 2-Methyl-benzoesäure-disulfonsäure-(3.5) (J., W.). Aus o-toluylsaurem Silber und S_2Cl_2 in Äther bildet sich die Verbindung $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_2S_2$ (DENHAM, *Soc.* **95**, 1239). Geschwindigkeit der Amidbildung beim Erhitzen von o-toluylsaurem Ammonium auf 212°: MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903** I, 1121. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 318, mit Methylalkohol + HCl: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 226, mit Äthylalkohol + HCl: V. MEYER, *B.* **28**, 1265; GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 3224; vgl. PETERSEN, *Ph. Ch.* **16**, 404. o-Toluylsäure kondensiert sich im Gegensatz zu Benzoesäure mit tertiären aromatischen Aminen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln zu Farbstoffen der Malachitgrünreihe (BAYER & Co., D. R. P. 101426; *C.* **1899** I, 1090). — Wird bei interner Verabreichung vom menschlichen Organismus in o-Tolursäure übergeführt (GLEDITSCH, MÖLLER, *A.* **250**, 377).

$NaC_8H_7O_2 + 2\,H_2O$. Blättchen. F: 227—228° (RACINE, *A.* **239**, 73). — $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 2\,H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (FITTIG, BIEBER, *A.* **156**, 243). Löst sich in Alkohol (D: 0,83) schwerer, in Wasser aber leichter als p-toluylsaures Calcium (Trennung von p- und o-Toluylsäure) (FITTIG, RAMSAY, *A.* **168**, 246). — $Ba(C_8H_7O_2)_2 + 2\,H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (FIT., BI.). — $HO\cdot Sc(C_8H_7O_2)_2 + 3\,H_2O$. Weißes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser (CROOKES, *Z. a. Ch.* **61**, 370; *C.* **1909** I, 1145). — $2\,OSc\cdot C_8H_7O_2 + Sc(OH)_3$. Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol (CR.). — Verbindung von o-Toluylsäure mit Schwefelsäure $C_8H_8O_2 + H_2SO_4$. *B.* Durch Auflösen von o-Toluylsäure in 96%iger Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 351). Nadeln.

Funktionelle Derivate der o-Toluylsäure.

Methylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluylsäure und Methylalkohol in Gegenwart von HCl oder H_2SO_4 (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 244; RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1269). — Erstarrt unterhalb —50° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 169). Kp_{760}: 213° (v. SCH.); Kp: 207—208° (K.); Kp_{15}: 97° (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 195 Anm.). D^0: 1,079 (TIF.). D^{15}: 1,073 (v. SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser H_3PO_4 Dimethyläther, o-Toluylsäure, CO_2 und Toluol (R., TISCH.). Liefert mit absol. Salpetersäure bei 0° ein Gemisch von 3 Tln. 5-Nitro- und 1 Tl. 3-Nitro-2-methyl-benzoesäure-methylester; bei Zimmertemperatur entsteht 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure-methylester (v. SCH.). Verseifungsgeschwindigkeit: K. Läßt sich durch Behandeln mit 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Dimethyl-o-tolyl-carbinol, durch Behandeln mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid und Erhitzen des Reaktionsproduktes in 1-Methyl-2-isopropenyl-benzol (Bd. V, S. 490) überführen (TIF.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid Diphenyl-o-tolyl-carbinol (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 1248).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der o-Toluylsäure auf üblichem Wege (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2301). Aus o-Jod-toluol mit Chlorameisensäure-äthylester + Natrium (KEKULÉ, *B.* **7**, 1007). — Flüssigkeit. Wird bei —10° nicht fest (A., R.). Kp_{760}: 227° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1177); Kp_{713}: 219,5° (A., R.). D_4^4: 1,0479; D_{15}^{15}: 1,039; D_{25}^{25}: 1,0321 (P.). Magnetische Rotation: P. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl-o-tolyl-carbinol (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1082).

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp: 265—268°; D_4^{20}: 0,985; $n_D^{19,6}$: 1,4984 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 292). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{20}$: +5,94° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

[l-Menthyl]-ester $C_{18}H_{26}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Kp_{15}: 191°; D_4^{20}: 0,9972; $[\alpha]_D^{20-20,5}$: — 84,82° (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1778).

Benzylester $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Öl. Kp: 315°; D^{17}: 1,12 (HODGKINSON, *P. Ch. S.* No. 103; *B.* **25** Ref., 748). — Beim Erhitzen mit Natrium auf 200° entstehen Toluol, Benzylalkohol und ein bei 350—360° siedendes Öl $C_{22}H_{20}O_2$.

Methylen-benzoat-o-toluat $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 51° bis 52° (DESCUDÉ, *C. r.* **134**, 717).

Methylen-di-o-toluat $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_2CH_2$. F: 61—62° (D., *C. r.* **134**, 717).

o-Toluylsäure-chlormethylester $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2Cl$. Kp_{15}: 125° (D., *C. r.* **134**, 717).

o-Toluylsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol. Gew. $POCl_3$ auf 6 Mol.-Gew. trocknes o-toluylsaures Natrium bei 150° (RACINE, *A.* **239**, 74). Aus o-Toluylsäure mit PCl_5 in Chloroformlösung; man destilliert das Reaktionsprodukt (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1561). Bei der Zersetzung der aus o-toluylsaurem Silber und S_2Cl_2 in Äther entstehenden Verbindung $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_2S_2$ (s. u.) (DENHAM, *Soc.* **95**, 1239). — Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 39° (K., L.), 36—38° (R.). Siedet oberhalb 325° (R.). Kp_{11}: 220—221° (K., L.).

Di-o-toluyl-[d-glycerinsäure]-methylester $C_{20}H_{20}O_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Glycerinsäure]-methylester (Bd. III, S. 392) und o-Toluylsäure-chlorid (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **75**, 496). Gelbliches Öl. $D_4^{98,5}$: 1,1390. $[\alpha]_D^{98,5}$: + 13,19°.

Di-o-toluyl-[d-glycerinsäure]-äthylester $C_{21}H_{22}O_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. D_4^{98}: 1,1214; $[\alpha]_D^{98}$: + 13,98° (F., A., *Soc* **75**, 497).

o-Toluyl-[l-äpfelsäure]-dimethylester $C_{14}H_{16}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. [l-Äpfelsäure]-dimethylester und 2 Mol.-Gew. o-Toluylsäure-chlorid (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **75**, 342). — Kp_{12}: 214—225°; D_4^{23}: 1,1909; $[\alpha]_D^{23}$: —8,94°.

o-Toluyl-[l-äpfelsäure]-diäthylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. [l-Äpfelsäure]-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. o-Toluylsäure-chlorid (F., WH., *Soc.* **75**, 341). — Kp_{12}: 215—225°. D_4^{21}: 1,1391. $[\alpha]_D^{21}$: —6,25°.

Di-o-toluyl-[d-weinsäure]-dimethylester $C_{22}H_{22}O_8 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Prismen. F: 56°; Kp_8: 280°; D_4^{12}: 1,2354; $D_4^{54,5}$: 1,1950; D_4^{136}: 1,1174; $[\alpha]_D^{12}$: —77,82°; $[\alpha]_D^{54,5}$: —74,23°; $[\alpha]_D^{100}$: —68,12°; $[\alpha]_D^{183}$: —52,76° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1313).

Mono-o-toluyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 32,5°; D_4^{15}: 1,1933; $[\alpha]_D^{20}$: + 11,82° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{100}$: + 10,88°; für die Lösung in Eisessig (13,67 g Substanz in 100 g Lösung) ist $[\alpha]_D^{21}$: + 4,92° (FRANKLAND, MC CRAE, *Soc.* **73**, 315, 322).

Di-o-toluyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{24}H_{26}O_8 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Kp_7: 280°; D_4^{20}: 1,1705; $D_4^{47,8}$: 1,1567; D_4^{100}: 1,1116; $[\alpha]_D^{11}$: —60,37°; $[\alpha]_D^{70}$: —57,96°; $[\alpha]_D^{135}$: —50,37° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1311).

o-Toluylsäure-[β-amino-äthyl]-ester, β-Toluyloxy-äthylamin $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch Abdampfen von o-Toluylsäure-[β-brom-äthyl]-amid mit Wasser (SALOMON, *B.* **26**, 1323). — Die Base ist ein Öl. — $C_{10}H_{13}O_2N + HBr$. Täfelchen (aus Amylalkohol). F: 155—156°. — Pikrat $C_{10}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 187—188°.

o-Toluylsäure-[β-amino-propyl]-ester, β-Toluyloxy-isopropylamin $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SALOMON, *B.* **26**, 1324). — Die Base ist leicht löslich in Wasser, schwer in starker Alkalilauge. — $C_{11}H_{15}O_2N + HBr$. Nadeln (aus Benzol). F: 139—140°. — Pikrat $C_{11}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 191—192°.

Di-o-toluyl-peroxyd $C_{16}H_{14}O_4 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O-]_2$. *B.* Aus o-Toluylsäurechlorid und Natriumsuperoxydhydratlösung (VANINO, THIELE, *B.* **29**, 1727). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 60°. Leicht löslich in Äther und Ligroin, schwerer in Alkohol.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_4S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_2S_2$. *B.* Aus o-toluylsaurem Silber und S_2Cl_2 in Äther (DENHAM, *Soc.* **95**, 1239). — Weiße Krystalle (aus Äther + Petroläther). — Zersetzt sich in o-Toluylsäure-anhydrid, SO_2 und Schwefel.

o-Toluylsäure-chlorid, o-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus o-Toluylsäure und PCl_5 in $CHCl_3$ (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1561). Durch Kochen von o-Toluylsäure-anhydrid mit einer Lösung von PCl_5 in $POCl_3$ (K., L.). — *Darst.* Aus o-Toluylsäure durch PCl_5 ohne Lösungsmittel (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 169). — Flüssigkeit. Kp_{762}: 212° (v. SCH.); Kp_{733}: 211° (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2301). Kp_{29}: 110—111° (K., L.); Kp_{14}: 99—100° bezw. 103° (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **75**, 494). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 944,3 Cal., bei konstantem Vol.: 943,7 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 549).

o-Toluylsäure-amid $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus o-Toluylsäure-chlorid, gelöst in Äther, mit wäßr. Ammoniak unter Kühlung (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 289). Aus o-Tolunitril durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 130° (WEITH, *B.* **6**, 419). Durch Erwärmen von o-Tolunitril mit 3%iger H_2O_2-Lösung (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3224). — Nadeln (aus Wasser). F: 138° (WE.), 140° (HUTCHINSON, *B.* **24**, 174), 142,8° (korr.) (REM., REID), 147° (K., WO.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, löslich in Äther (WE.; K., WO.), schwer löslich in kaltem Wasser (WE.), sehr wenig in Benzol (K., WO.). Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure (WE.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung o-Tolyl-carbinol, in schwach alkal. Lösung Dihydro-o-toluylsäure-amid (H., *Soc.* **57**, 957; *B.* **24**, 174). Gibt mit Salpetersäure bei 0° fast nur 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure-amid, bei Zimmertemperatur 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure (v. SCH.). Geschwindigkeit der Verseifung des o-Toluylsäure-amids mit Salzsäure bei 100°: REM., REID; REID, *Am.* **24**, 408. Bei Einw. von CH_3I auf die trockne Silberverbindung des o-Toluylsäure-amids entsteht o-Toliminomethyläther (LANDER, JEWSON, *Soc.* **83**, 769). Bei der Äthylierung in äther. oder alkoh. Lösung mit C_2H_5I und Ag_2O bildet sich neben o-Tolunitril o-Toliminoäthyläther (L., J.). — NaC_8H_8ON (WHEELER, *Am.* **23**, 466).

o-Toluylsäure-methylamid $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluylsäure-chlorid mit wäßr. Methylaminlösung (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 157, 170). — Nadeln (aus Wasser). F: 75°. — Verhält sich gegen Salpetersäure wie o-Toluylsäure-amid.

o-Toluylsäure-dimethylamid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei −80°. Kp_{18}: 147°. D^{25}: 1,033. — Liefert mit HNO_3 hauptsächlich 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure-dimethylamid (VAN SCH., *R.* **20**, 170).

o-Toluylsäure-[β-brom-äthylamid] $C_{10}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. o-Toluylsäure-chlorid, 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsaurem [β-Brom-äthyl]-amin und 2 Mol.-Gew. Natronlauge (SALOMON, *B.* **26**, 1322). — Schuppen (aus Ligroin). F: 70—71°. — Wird von Natronlauge in 2-o-Tolyl-oxazolin $\begin{array}{l} H_2C \cdot O \\ H_2C \cdot N \end{array} \!\!> C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 4195) übergeführt.

o-Toluylsäure-[β-chlor-propylamid] $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Beim Abdampfen von 5-Methyl-2-o-tolyl-oxazolin mit überschüssiger Salzsäure (D: 1,19) (SALOMON, *B.* **26**, 1324). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84°.

o-Toluylsäure-[β-brom-propylamid] $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Analog der des o-Toluylsäure-[β-brom-äthylamids]. — Nadeln (aus Benzol). F: 85—86° (SALOMON, *B.* **26**, 1323).

2.2′-Dimethyl-dibenzamid $C_{16}H_{15}O_2N = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$. *B.* Man erwärmt (10 Tle.) o-Tolunitril mit (7 Tln.) rauchender Schwefelsäure auf 60—70°, versetzt dann mit Wasser und erwärmt die filtrierte Lösung einige Zeit auf 60—70° (KRAFFT, KARSTENS, *B.* **25**, 456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°. — Zerfällt bei der Destillation in o-Tolunitril und o-Toluylsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen o-Toluylsäure-amid und o-Toluylsäure. Reagiert mit Alkohol unter Bildung von o-Toluylsäure-amid und o-Toluylsäure-äthylester.

o-Toluyl-aminoessigsäure, o-Toluyl-glycin, o-Tolursäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Tritt im menschlichen Harne nach dem Einnehmen von o-Toluylsäure auf (GLEDITSCH, MÖLLER, *A.* **250**, 378). Aus o-Toluylsäure-chlorid, Glycin und Natronlauge (G., M.). — Krystalle. Monoklin prismatisch (SCHMELCHER, *Z. Kr.* **20**, 120; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 681). F: 162,5° (G., M.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1167,8 Cal., bei konstantem Druck: 1168,2 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **53**, 349).

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Tolursäure mit Alkohol + HCl (RÜGHEIMER, FEHLHABER, *A.* **312**, 74). — Nadeln (aus Wasser). F: 55°.

o-Toluroflavin $C_{20}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N - C - CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\;\; \| \quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\; OC - C - N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$ (?). *B.* Aus o-Tolursäureäthylester (s. o.) durch Erhitzen mit PCl_5 erst zum Kochen, dann im Druckrohr auf 140° (R., F., *A.* **312**, 74). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol oder Eisessig). Färbt sich beim Erhitzen bis auf 285° allmählich dunkelbraun, ohne zu schmelzen. Löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht.

o-Toluylsäure-amidjodid, o-Tolamidjodid $C_8H_9NI_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CI_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von o-Tolunitril mit konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2540). — Citronengelb. Schmilzt unter Zersetzung gegen 98°.

o-Toliminomethyläther, o-Tolenyliminomethyläther $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von CH_3I auf die trockne Silberverbindung des o-Toluylsäure-amids

(LANDER, JEWSON, *Soc.* **83**, 769; MC CRACKEN, *Am.* **39**, 604). — $C_9H_{11}ON + HCl$. Krystalle (aus Methylalkohol und Äther). Riecht zimtartig (MC C.). Schmilzt bei 110—115° (unter Zers. in CH_3Cl und o-Toluylsäure-amid) (L., J.). Hydrolyse des salzsauren Salzes und Geschwindigkeit der Zersetzung in o-Toluylsäure-methylester und Salmiak durch Wasser (MC C.).

o-Toliminoäthyläther, o-Tolenyliminoäthyläther $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Toluylsäure-amid mit C_2H_5I und Ag_2O in Äther oder Alkohol (LANDER, JEWSON, *Soc.* **83**, 770). — Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 543. — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Krystalle aus (Alkohol oder Äther). Zersetzt sich bei 105—106° unter Bildung von o-Toluylsäure-amid.

o-Toluylsäure-nitril, o-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Neben der p-Verbindung aus Toluol und Knallquecksilber bei Gegenwart von $AlCl_3$ (SCHOLL, *B.* **36**, 14). Beim Erhitzen von o-Jod-toluol mit Cyansilber auf 350° (MERZ, WEITH, *B.* **10**, 751). Beim Erhitzen von Tri-o-tolyl-phosphat mit KCN (HEIM, *B.* **16**, 1776). Bei der Destillation des Kaliumsalzes der Toluol-sulfonsäure-(2) mit Cyankalium (FITTIG, RAMSAY, *A.* **168**, 246). Aus o-Toluidin durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumcuprocyanid (CAHN, *B.* **19**, 756). Beim Erhitzen von Formyl-o-toluidin mit überschüssigem Zinkstaub am Rückflußkühler in einer Wasserstoffatmosphäre (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1004). Beim Kochen von o-Tolylisocyanid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC$ (WEITH, *B.* **7**, 722). Beim Erhitzen von o-Tolylsenföl mit Kupferpulver (WEITH, *B.* **6**, 419). — Flüssigkeit. F: —13° bis —14° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 169). Kp_{760}: 205,2° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1206); Kp: 203—204° (WEITH, *B.* **6**, 419); Kp_{15}: 90° (v. SCH.). D^{15}: 0,992 (v. SCH.); $D_4^{23,1}$: 0,9896 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218); D_4^4: 1,0061; D_{15}^{15}: 0,9975; D_{25}^{25}: 0,9912 (PERKIN). $n_\alpha^{23,1}$: 1,52200; $n_D^{23,1}$: 1,52720; $n_\gamma^{23,1}$: 1,55228 (BRÜHL). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1357. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1030 Cal., bei konstantem Druck: 1030,7 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 123). Magnetische Rotation: PERKIN. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1901 I**, 1135. — Gibt mit Ammoniumpersulfat o-Cyan-benzoesäure und eine hoch molekulare Verbindung (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3226). Liefert bei Behandlung mit Natrium und absol. Alkohol o-Tolubenzylamin (Syst. No. 1704) neben Toluol (KRÖBER, *B.* **23**, 1026). Dieses entsteht auch bei der Reduktion von o-Tolunitril in neutraler Lösung mit dem Magnesium-Kupfer-Paar oder mit DEVARDAscher Legierung (BRUNNER, RAPIN, *C.* **1908 II**, 677). o-Tolunitril liefert bei Siedetemperatur mit Chlor o-Cyan-benzylchlorid (GABRIEL, OTTO, *B.* **20**, 2222), o-Cyan-benzalchlorid (G., WEISE, *B.* **20**, 3197) und o-Cyan-benzotrichlorid (G., W.), mit Brom o-Cyan-benzylbromid (DRORY, *B.* **24**, 2570). Gibt bei der Nitrierung 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (LANDSBERGER, *B.* **31**, 2880). o-Tolunitril geht beim Erwärmen mit 3%iger H_2O_2-Lösung in o-Toluylsäure-amid über (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge o-Toluylsäure-amid (WEITH, *B.* **6**, 419) und o-Toluylsäure (FITTIG, RAMSAY, *A.* **168**, 246). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° (WEITH, *B.* **6**, 419) oder beim Kochen mit 75%iger Schwefelsäure (CAHN, *B.* **19**, 756; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, C., *A.* **240**, 280) o-Toluylsäure. Wird durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 60—70° in N-o-Toluyl-o-tolamidin übergeführt; erwärmt man die mit Wasser verd. Lösung auf 60—70°, so bildet sich 2.2'-Dimethyl-dibenzamid (KRAFFT, KARSTENS, *B.* **25**, 455). o-Tolunitril liefert mit Ammonsulfid in Alkohol bei Wasserbadtemperatur Thio-o-toluylsäure-amid (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **24**, 786). Kondensiert sich mit Benzylcyanid bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung zu β-Imino-α-phenyl-β-o-tolyl-propionsäure-nitril $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$ (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 588). Reagiert mit Cyanessigester bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung unter Bildung von β-Imino-β-o-tolyl-α-cyan-propionsäure-äthylester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (A., I., T.). — $C_8H_7N + 2CuCl$. Weiße Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 787).

o-Tolunitril-bis-hydrojodid, o-Toluylsäure-amidjodid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN + 2HI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CI_2 \cdot NH_2$ s. S. 465.

N-o-Toluyl-o-tolamidin $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 10 Tle. o-Tolunitril mit 7 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 60—70°, verdünnt mit etwas Wasser und versetzt die filtrierte Lösung mit NH_3 (KRAFFT, KARSTENS, *B.* **25**, 455). — Prismen (aus Alkohol). F: 103°. — Geht beim Erwärmen in saurer Lösung in 2.2'-Dimethyl-dibenzamid über.

o-Toluat des gewöhnlichen d-Carvoxims (vgl. Bd. VII, S. 156) $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 64°; $[\alpha]_D^{15,5}$: + 27,08° (in Chloroform; p = 9,1942) (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 402).

o-Tolamidoxim, o-Tolenylamidoxim $C_8H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Aus o-Tolunitril durch Erwärmen mit äquivalenten Mengen salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol auf 80—90° (SCHUBART, *B.* **22**, 2438). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **22**, 2439; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 684). F: 149,5° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (SCH.). Färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an (WERNER, *B.* **41**, 1069).

O-Äthyl-o-tolamidoxim, o-Tolamidoximäthyläther $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(\cdot NH_2):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des o-Tolamidoxims mit C_2H_5I (und Alkohol) (SCHUBART, *B.* **22**, 2439). — Prismen. F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

O-Benzoyl-o-tolamidoxim, o-Tolamidoximbenzoat $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Tolamidoxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHUBART, *B.* **22**, 2441). — Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 145°. — Liefert mit konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-3-o-tolyl-1.2.4-oxdiazol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\overset{N\cdot O}{\underset{N}{\lessgtr}}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496).

O-o-Toluyl-o-tolamidoxim, o-Tolamidoxim-o-toluat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Tolamidoxim und o-Toluylsäure-chlorid (STIEGLITZ, *B.* **22**, 3156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 180° 3.5-Di-o-tolyl-1.2.4-oxdiazol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\overset{N\cdot O}{\underset{N}{\lessgtr}}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

o-Toluylsäure-hydrazid, o-Toluyl-hydrazin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 27 g o-Toluylsäureester und 12 g Hydrazinhydrat durch Kochen am Rückflußkühler (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 368). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Äther). F: 124°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und kaum löslich in Ligroin. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung erst beim Erwärmen.

o-Toluylsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-o-toluylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen o-Toluylsäure-hydrazid und Benzaldehyd in wäßr. Lösung (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 370). — Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Äther.

o - Toluylsäure - [2 - oxy - benzalhydrazid], Salicylaldehyd - o - toluylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus o-Toluylsäure-hydrazid und Salicylaldehyd (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 370). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Äther.

N.N'-Di-o-toluyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Aus o-Toluylsäure-hydrazid und alkoh. Jodlösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 372), besser durch 6-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Toluylsäurehydrazid und o-Toluylsäure-äthylester im geschlossenen Rohre auf 150° (neben etwas 2.5-Di-o-tolyl-1.3.4-oxdiazol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\overset{O}{\underset{N\cdot N}{\lessgtr}}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$) (STO., STE.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Löslich in Alkohol, Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin. — Beim Erhitzen auf 300° entsteht 2.5-Di-o-tolyl-1.3.4-oxdiazol.

Substitutionsprodukte der o-Toluylsäure.

3-Chlor-2-methyl-benzoesäure, 3-Chlor-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von vic.-Chlor-o-xylol mit verd. Salpetersäure (KRÜGER, *B.* **18**, 1758). Beim Chlorieren von o-Toluylsäure in Chloroform bei Gegenwart von Eisen (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 311) oder bei längerem Stehenlassen der mit Chlor gesättigten Lösung von o-Toluylsäure in Eisessig (CLAUS, BAYER, *A.* **274**, 311), neben 5-Chlor-2-methyl-benzoesäure. Das Nitril entsteht aus 6-Amino-2-methyl-benzonitril durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit CuCl (NOELTING, *B.* **37**, 1025) oder aus 6-Chlor-2-amino-toluol durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumcuprocyanid (N.); man verseift es durch Kochen mit 20%iger Kalilauge (N., *B.* **37**, 1026). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (N.), 156° (C., B.), 154° (K.). Leicht löslich in Alkohol (K.). — Wird von $KMnO_4$ zu 3-Chlor-phthalsäure oxydiert (K.). — $Ca(C_8H_6O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Prismen. Ziemlich wenig löslich in heißem Wasser (K.).

Nitril $C_8H_6NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — F: 19°; Kp_{28}: 107° (NOELTING, *B.* 37, 1025).

4-Chlor-2-methyl-benzoesäure, 4-Chlor-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus asymm. Chlor-o-xylol durch Kochen mit Salpetersäure (D: 1,19—1,20) (KRÜGER, *B.* 18, 1757) oder durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,10) im Druckrohr auf 160° (CLAUS, BAYER, *A.* 274, 308), neben 5-Chlor-2-methyl-benzoesäure. Man trennt die Säuren in Form ihrer Calciumsalze; das leichter lösliche Salz liefert die 4-Chlor-2-methyl-benzoesäure (C., B.; vgl. KR.). Durch Einw. der Luft auf 4-Chlor-2-methyl-benzaldehyd (AUWERS, KEIL, *B.* 38, 1696). Durch Oxydation von 4.ω-Dichlor-2-methyl-acetophenon mit $KMnO_4$ (KUNCKELL, *B.* 41, 2648). Das Nitril entsteht aus 5-Chlor-2-amino-toluol durch Diazotieren in salzsaurer Lösung, Eintragen von Kaliumcuprocyanidlösung in die Diazoniumsalzlösung und Erwärmen der Flüssigkeit; man verseift das Nitril durch Kochen mit Kalilauge (C., STAPELBERG, *A.* 274, 287). — Nädelchen (aus Wasser). F: 172° (C., ST.), 171° (KU.), 169—170° (AU., KEIL). Mit Wasserdampf leicht flüchtig (C., ST.). Leicht löslich in heißem Wasser (C., ST.). — Gibt bei der Oxydation 4-Chlor-phthalsäure (KR.; C., ST.). Liefert beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure 4-Chlor-3.5-dinitro-2-methyl-benzoesäure (C., ST.). — $KC_8H_6O_2Cl + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (C., ST.). — $Ca(C_8H_6O_2Cl)_2 + 3H_2O$. Nadeln. In Wasser recht leicht löslich (C., ST.). — $Ba(C_8H_6O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Aus Nadeln gebildete Wärzchen (C., ST.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2-methyl-benzoesäure mit Alkohol + HCl (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 291). Aus dem Amid (s. u.) durch Erhitzen mit Äthylnitrit im Druckrohr auf 140° (C., ST.). — Obstartig riechendes Öl. Kp: 258°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther usw.

Amid $C_8H_8ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) mit Kalilauge (CL., ST., *A.* 274, 290). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°.

Nitril $C_8H_6NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 4-Chlor-o-toluylsäure. — Nadeln (aus Wasser). F: 67°; mit Wasserdampf leicht flüchtig (C., ST., *A.* 274, 287).

5-Chlor-2-methyl-benzoesäure, 5-Chlor-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = CH_3.C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus asymm. Chlor-o-xylol durch Kochen mit Salpetersäure (D: 1,19—1,20) (KRÜGER, *B.* 18, 1757) oder durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,10) im Druckrohr auf 160° (CLAUS, BAYER, *A.* 274, 308), neben 4-Chlor-2-methyl-benzoesäure. Aus o-Toluylsäure durch Chlorieren in Chloroformlösung bei Gegenwart von Eisen (C., STAPELBERG, *A.* 274, 311) oder durch längeres Stehenlassen der mit Chlor gesättigten Lösung in Eisessig (C., STAPELBERG, *A.* 274, 311; vgl. C., BAYER, *A.* 274, 309), neben 3-Chlor-2-methyl-benzoesäure. — Derbe Prismen (aus Alkohol). Das aus asymm. Chlor-o-xylol erhaltene Präparat schmolz bei 130°, das aus o-Toluylsäure erhaltene bei 137° (C., B.).

2-Chlormethyl-benzoylchlorid, 2¹-Chlor-o-toluylchlorid $C_8H_6OCl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Chlorieren des o-Toluylsäure-chlorids (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* 25, 793). — Kp: 265°.

2-Chlormethyl-benzamid, 2¹-Chlor-o-toluylsäure-amid $C_8H_8ONCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt 1 g 2-Chlormethyl-benzonitril mit 4 ccm konz. Schwefelsäure ½ Stde. lang auf 80—90° und gießt dann unter Kühlung in Wasser (GABRIEL, *B.* 20, 2234). — Nadeln (aus Alkohol). Der Staub reizt stark zum Niesen und zu Tränen (G.). Beginnt bei ca. 100° vorübergehend zu sintern und schmilzt dann bei ca. 190° (G.). Unlöslich in kaltem Wasser (G.). — Wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 150—160° in salzsaures Pseudophthalimidin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)}{CH_2}>O + HCl$ (Syst. No. 2463) (vgl. G., LANDSBERGER, *B.* 31, 2732) um (G.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol größtenteils in NH_4Cl und Phthalid (G.).

2-Chlormethyl-benzonitril, 2¹-Chlor-o-tolunitril, 2-Cyan-benzylchlorid, o-Cyan-benzylchlorid $C_8H_6NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Tolunitril (GABRIEL, OTTO, *B.* 20, 2222). Das o-Tolunitril muß durch Schütteln mit Kalilauge völlig von o-Kresol befreit werden (GABRIEL, LANDSBERGER, *B.* 31, 2733 Anm. 2). Die Chlorierung wird zweckmäßig bei höchstens 150—160° bei indirektem Sonnenlicht ausgeführt (O. FISCHER, WOLTER, *J. pr.* [2] 80, 105). — Krystalle. Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* 20, 2223; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 436). Der Dampf reizt die Schleimhäute der Augen und Nase heftig und verursacht Brennen auf der Haut (G., O.). F: 60—61,5°; $Kp_{758,5}$: 252° (G., O.). Löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol (G., O.). — Gibt bei längerem Stehen mit alkoh. Ammoniak o-Cyan-benzylamin und Bis-[o-cyan-benzyl]-amin (DAY, G., *B.* 23, 2488). Bei der Einw. von alkoh. KSH-Lösung entstehen sukzessive o-Cyan-benzylmer-

captan (Syst. No. 1072), Dithiophthalid $C_6H_4<{CS \atop CH_2}>S$ (Syst. No. 2463) und eine Verbindung $C_6H_4<{CH_2 \atop C}>S\ S<{CS \atop C}>C_6H_4$ (mit C=C-Verknüpfung) (Syst. No. 2747) (G., LEUPOLD, *B.* 31, 2646; vgl. DAY, G.). Alkoh. Kaliumsulfidlösung liefert Bis-[o-cyan-benzyl]-sulfid (G., L.). Wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—90° in 2-Chlormethyl-benzamid (S. 468) übergeführt (G., *B.* **20**, 2234). Liefert beim Kochen mit Kupfernitratlösung Phthalid (Syst. No. 2463) (POSNER, *B.* **30**, 1695), desgleichen durch Sättigen der Lösung in 75%iger Essigsäure mit HCl und Erhitzen der Flüssigkeit im Druckrohr auf 100° (CASSIRER, *B.* **25**, 3021). Reagiert mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von o-Cyan-diphenylmethan (C.). Gibt beim Erwärmen mit Phenol und alkoh. Natriumphenolatlösung Phenyl-[o-cyan-benzyl]-äther (C.). Setzt sich mit Kaliumcyanid beim Kochen in alkoh.-wäßr. Lösung zu o-Cyan-benzylcyanid um (G., O.). Gibt mit Anilin N-[o-Cyan-benzyl]-anilin, neben etwas Phthalidanil (O. F., W.).

4.6-Dichlor-2-methyl-benzoesäure, 4.6-Dichlor-o-toluylsäure $C_8H_6O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 3.5-Dichlor-2-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen CN auf üblichem Wege; man verseift es durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Nitril $C_8H_5NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°; mit Wasserdampf flüchtig; kaum löslich in Wasser (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 292).

3.5- oder 4.6-Dichlor-2-methyl-benzoesäure, 3.5- oder 4.6-Dichlor-o-toluylsäure $C_8H_6O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3.5-Dichlor-o-xylol unter Druck mit verd. Salpetersäure, neben 3.5-Dichlor-phthalsäure (CROSSLEY, *Soc.* **85**, 279). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 184—185°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Petroläther.

2-Dichlormethyl-benzonitril, 2¹.2¹-Dichlor-o-tolunitril, 2-Cyan-benzalchlorid, o-Cyan-benzalchlorid $C_8H_5NCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Tolunitril (GABRIEL, WEISE, *B.* **20**, 3197). — Flüssig. Kp: 260° (G., W.). — Wird von konz. Salzsäure bei 170° in HCl, NH_3 und Phthalaldehydsäure (Syst. No. 1289) zerlegt (G., W.). Dieselbe Spaltung bewirkt Kochen mit $AgNO_3$ und Wasser (DRORY, *B.* **24**, 2571). Mit Benzol + $AlCl_3$ entsteht bei Gegenwart von $AlCl_3$ 2-Cyan-triphenylmethan (Syst. No. 956) (D.). Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erzeugt bei 180° o-Cyan-zimtsäure (Syst. No. 987) (D.).

2-Trichlormethyl-benzoylchlorid, 2¹.2¹.2¹-Trichlor-o-toluylchlorid $C_8H_4OCl_4 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ und **1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan** $C_6H_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$ s. bei Phthalylchlorid, Syst. No. 972.

2-Trichlormethyl-benzonitril, 2¹.2¹.2¹-Trichlor-o-tolunitril, 2-Cyan-benzotrichlorid, o-Cyan-benzotrichlorid $C_8H_4NCl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Weiterchlorieren des Vorlaufs vom 2-Dichlormethyl-benzonitril bei Siedetemperatur (GABRIEL, WEISE, *B.* **20**, 3198). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **20**, 3198; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 436). F: 94—95°. Kp: 280°. — Wird von konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr in Phthalsäure übergeführt.

3.6-Dichlor-2-trichlormethyl-benzoylchlorid, 3.6.2¹.2¹.2¹-Pentachlor-o-toluylchlorid $C_8H_2OCl_6 = CCl_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot COCl$ oder **1.1.3.3.4.7-Hexachlor-phthalan** $C_6H_2Cl_2<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$ s. bei [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid, Syst. No. 2479.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-trichlormethyl-benzoylchlorid, Perchlor-o-toluylchlorid $C_8OCl_8 = CCl_3 \cdot C_6Cl_4 \cdot COCl$ oder **Perchlorphthalan** $C_6Cl_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$ s. bei Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Syst. No. 2479.

4-Brom-2-methyl-benzoesäure, 4-Brom-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 5-Brom-2-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen

CN; man verseift es durch Kochen mit alkoh. Natronlauge oder besser mit einem Gemisch von 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser (NOURRISSON, *B.* **20**, 1016; CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] **39**, 490). — Nadeln (aus Wasser). F: 187° (N.). Sublimiert leicht in Nadeln (N.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol (N.). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu 4-Brom-phthalsäure oxydiert (N.). Liefert bei der Nitrierung 4-Brom-3-nitro-2-methyl-benzoesäure und 4-Brom-5-nitro-2-methyl-benzoesäure (C., BECK, *A.* **269**, 208). — $Ca(C_8H_6O_2Br)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (C., K.).

Amid $C_8H_8ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 10 g des Nitrils mit 100 ccm Alkohol und 10 g NaOH (NOURRISSON, *B.* **20**, 1016). — Blättchen (aus Alkohol). F: 180°. Sublimiert in Nadeln, die bei 181—182° schmelzen. Löslich in 10 Tln. siedendem Alkohol.

Nitril $C_8H_6NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 4-Brom-2-methyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°; leicht flüchtig mit Wasserdampf (NOURRISSON, *B.* **20**, 1016).

5-Brom-2-methyl-benzoesäure, 5-Brom-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ [1]).

a) Bei 167° schmelzendes Präparat. Zur Konstitution vgl. V. MEYER, *B.* **28**, 187. — *B.* Aus o-Toluylsäure durch 24-stdg. Stehen mit überschüssigem Brom (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1956). Durch 2-stdg. Erwärmen von o-Toluylsäure mit 2 At.-Gew. Brom und etwas Wasser auf 140° (RACINE, *A.* **239**, 74). Durch Einw. von Bromdämpfen auf das Silbersalz der o-Toluylsäure (R.). Aus 2-Nitro-4-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen Br, Reduktion des erhaltenen 4-Brom-2-nitro-toluols zu 4-Brom-2-amino-toluol und Austausch von NH_2 gegen CO_2H (V. MEYER, *B.* **28**, 187). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 167° (J., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (J., W.). Fast unlöslich in Petroläther und in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Calciumsalz. Strahlig-krystallinische Krusten, die lufttrocken 1 H_2O zu enthalten scheinen (J., W.). — $Ba(C_8H_6O_2Br)_2 + 5H_2O$. Warzenförmig vereinigte Blättchen. Leicht löslich in Wasser (J., W.).

b) Bei 174—176° schmelzendes Präparat. Zur Konstitution vgl. KONOWALOW, Ж. **36**, 538; *C.* **1904** II, 200. — *B.* Aus asymm. Brom-o-xylol durch Kochen mit verd. Salpetersäure (JACOBSEN, *B.* **17**, 2375; K.). Aus 5-Brom-1[1]-nitro-1.2-dimethyl-benzol durch Oxydation mit $KMnO_4$ (K.). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 174—176° (J.), 174—175° (K.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser (J.). — Gibt mit Kalk destilliert p-Brom-toluol (K.). — $Ca(C_8H_6O_2Br)_2 + 2H_2O$. Prismen (J.).

5-Brom-2-methyl-benzoesäure-methylester, 5-Brom-o-toluylsäure-methylester $C_9H_9O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der 5-Brom-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 167° mit Methylalkohol + HCl (RACINE, *A.* **239**, 75). — Blättchen (aus Alkohol). F: 47—48° (V. MEYER, *B.* **28**, 187), 44—46° (R.).

2-Brommethyl-benzonitril, 2[1]-Brom-o-tolunitril, 2-Cyan-benzylbromid, o-Cyan-benzylbromid $C_8H_6NBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes o-Tolunitril (DRORY, *B.* **24**, 2570). Entsteht auch bei 1-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Cyan-benzyl-selenocyanat (Syst. No. 1072) mit 20 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure im Druckrohr auf 100° (D.). — Kurze Prismen. Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **24**, 2570; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 436). F: 76°. Siedet unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, löslich in viel heißem Wasser.

4.5-Dibrom-2-methyl-benzoesäure, 4.5-Dibrom-o-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 4-Brom-2-methyl-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Brom und mit Wasser auf 120° (CLAUS, BECK, *A.* **269**, 213). Beim Erhitzen von 5.6-Dibrom-phthalid $Br_2C_6H_2{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$ (Syst. No. 2463) mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessiglösung (BRÜCK, *B.* **34**, 2747). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 210° (C., BECK). Sublimiert unzersetzt (C., BECK). Leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Wasser (C., BECK). — $Ba(C_8H_5O_2Br_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (C., BECK).

[1]) Von den unter a) und b) aufgeführten beiden Säuren lieferte bei der Kalischmelze die unter a) aufgeführte eine Oxytoluylsäure, deren Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wurde (vgl. JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1963), die unter b) aufgeführte dagegen eine Oxytoluylsäure, die mit Eisenchlorid keine Färbung ergab (vgl. JACOBSEN, *B.* **17**, 2375). Vielleicht war die unter a) aufgeführte Säure nicht einheitlich.

4.6-Dibrom-2-methyl-benzoesäure, 4.6-Dibrom-o-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 3.5-Dibrom-2-amino-toluol durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kupferkaliumcyanür; es gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge wenig Säure und als Hauptprodukt das Amid, beim Kochen mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser ausschließlich das Amid; letzteres geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 250° im Druckrohr glatt in die Säure über (CLAUS, BECK, *A.* **269**, 215). — Nädelchen. F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — $Ba(C_8H_5O_2Br_2)_2 + H_2O$. Krystallkrusten.

Amid $C_8H_7ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln oder Säulen. F: 198°; leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser (CL., B., *A.* **269**, 215).

Nitril $C_8H_5NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 4.6-Dibrom-2-methyl-benzoesäure. — Nadeln. F: 86°; sublimierbar; mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig; löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (CL., B., *A.* **269**, 214).

3-Nitro-2-methyl-benzoesäure, 3-Nitro-o-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 . C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 5-Nitro-o-toluylsäure aus o-Toluylsäure mit kalt gehaltener rauchender Salpetersäure (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1957) oder mit absol. Salpetersäure bei 0° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 173) oder mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) bei Wasserbadtemperatur (J., W.; vgl. FITTIG, BIEBER, *A.* **156**, 244; F., RAMSAY, *A.* **168**, 250; J., *B.* **17**, 163). Man trennt die Säuren durch Krystallisation ihrer Methylester aus Methylalkohol, die man dann mit Salzsäure wieder verseift (v. SCH.). Der Methylester entsteht neben dem der 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure durch Nitrierung von o-Toluylsäure-methylester (v. SCH.). — F: 184—184,5° (v. SCH.). — Gibt bei Behandlung mit absol. Salpetersäure (v. SCH.) oder mit Salpeterschwefelsäure (J., W.) 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure.

Methylester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. Läßt sich ferner erhalten aus dem Chlorid der 3-Nitro-2-methyl-benzoesäure mit Methylalkohol (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 172). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 66°. In Methylalkohol ziemlich leicht löslich.

Chlorid $C_8H_6O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-o-toluylsäure mit PCl_5 (VAN SCH., *R.* **20**, 172). — Krystalle (aus Chloroform). F: 68—68,5°.

Amid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Nitro-2-methylbenzoesäure mit wäßr. Ammoniak (VAN SCH., *R.* **20**, 172). — Nadeln (aus Wasser). F: 163°.

Methylamid $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Nitro-2-methyl-benzoesäure mit wäßr. Methylaminlösung (VAN SCH., *R.* **20**, 172). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 131—132°.

Dimethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Nitro-o-toluylsäure mit wäßr. Dimethylaminlösung (VAN SCH., *R.* **20**, 172). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 69,5—70°.

Nitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 6-Nitro-2-amino-toluol und Kaliumcuprocyanidlösung nach SANDMEYER (NOELTING, *B.* **37**, 1025). — Krystalle. F: 69,5°.

4-Nitro-2-methyl-benzoesäure, 4-Nitro-o-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure bei 48-stdg. Kochen von 25 g asymm. Nitro-o-xylol mit 500 ccm Wasser und 250 ccm Salpetersäure (D: 1,4); man bindet die gebildeten Säuren an Baryt und trennt die Bariumsalze durch mechanisches Auslesen (JACOBSEN, *B.* **17**, 162). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-2-methyl-benzoesäure. — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 5\,H_2O$. Durchsichtige flache Prismen. Leicht löslich in Wasser.

5-Nitro-2-methyl-benzoesäure, 5-Nitro-o-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der 3-Nitro-2-methyl-benzoesäure bei der Nitrierung von o-Toluylsäure (s. 3-Nitro-2-methyl-benzoesäure); man kann die beiden Säuren durch wiederholte Krystallisation aus 5—10%igem Alkohol trennen, wobei sich die 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure zuerst abscheidet (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1958). Der Methylester entsteht neben dem der 3-Nitro-o-toluylsäure bei der Nitrierung von o-Toluylsäure-methylester (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 174). Entsteht neben 4-Nitro-2-methyl-benzoesäure bei der Oxydation von asymm. Nitro-o-xylol mit verd. Salpetersäure (s. 4-Nitro-2-methyl-benzoesäure) (J., *B.* **17**, 162). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179° (J., W.), 178—178,5° (v. SCH., *R.* **20**, 173).

Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (J., W.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol (J., W.). — Gibt mit Natriumhypochloritlösung und 33%iger Natronlauge bei sehr kurzem Aufkochen die 4.4'-Dinitro-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') (GREEN, DAVIES, HORSFALL, *Soc.* **91**, 2081), bei etwas längerem Erhitzen 4.4'-Dinitro-stilben-dicarbonsäure-(2.2') (GREEN, BADDILEY, *Soc.* **93**, 1724). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5-Amino-2-methyl-benzoesäure (J., W.). Liefert mit absol. Salpetersäure (v. SCH.) oder Salpeterschwefelsäure (J., W.) 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure. — $KC_8H_6O_4N + H_2O$. Nadeln (J., W.). — $Ca(C_8H_6O_4N)_2 + 2H_2O$. Spießige Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser (J.. W.). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (J., W.).

Methylester $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* siehe im Artikel 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure. Läßt sich ferner erhalten aus dem Chlorid der 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure mit Methylalkohol (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 171). — Oblonge Prismen (aus Methylalkohol). F: 69°.

Chlorid $C_8H_6O_3NCl = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot COCl$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure mit PCl_5 (v. SCH., *R.* **20**, 170). — Farblose Nadeln (aus Chloroform). F: 59—60°. Gegen Wasser ziemlich beständig.

Amid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Hauptprodukt der Einw. von kalter absol. Salpetersäure auf o-Toluylsäure-amid (v. SCH., *R.* **20**, 171, 174). Aus 2 g Nitril (s. u.) durch 1/2-stdg. Erwärmen mit 12 ccm konz. Schwefelsäure (LANDSBERGER, *B.* **31**, 2880). Aus dem Chlorid mit wäßr. Ammoniak (v. SCH.). — Farblose Nadeln (aus siedendem Wasser oder sehr verd. Alkohol). F: 173° (L.), 173—174° (v. SCH.). Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, leicht in Aceton, heißem Alkohol, Wasser und Eisessig (L.).

Methylamid $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluylsäure-methylamid durch absol. Salpetersäure (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 175). Aus dem Chlorid der 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure durch Methylamin (v. SCH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. In Alkohol leicht löslich, in Wasser ziemlich leicht.

Dimethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Toluylsäure-dimethylamid mit absol. Salpetersäure (v. SCH., *R.* **20**, 175). Aus dem Chlorid der 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure mit wäßr. Dimethylaminlösung (v. SCH.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106°. In Wasser ziemlich löslich.

Nitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von 30 ccm entröteter rauchender Salpetersäure, die durch eine Kältemischung gekühlt ist, zu 6 g o-Tolunitril (LANDSBERGER, *B.* **31**, 2880). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 105° (L.). Sublimiert schon bei 100° (L.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwerer in Äther, CS_2, Eisessig und heißem Wasser, sehr wenig in Petroläther (L.). — Gibt in Alkohol + Pyridin mit Natriumhypochloritlösung und 33%iger Natronlauge 4.4'-Dinitro-2.2'-dicyan-stilben (GREEN, DAVIES, HORSFALL, *Soc.* **91**, 2082). Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 120—140° 4-Nitro-2-cyan-stilben (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2296).

4-Chlor-3-nitro-2-methyl-benzoesäure, 4-Chlor-3-nitro-o-toluylsäure $C_8H_6O_4NCl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben vorwiegend 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-benzoesäure aus 4-Chlor-2-methyl-benzoesäure durch Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 110—120°. Beim Eingießen in nicht zu viel Wasser fällt die 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-benzoesäure ziemlich rein aus. Die Reindarstellung der beiden Säuren erfolgt durch Überführung in die Magnesiumsalze; das der 4-Chlor-3-nitro-2-methyl-benzoesäure ist leichter löslich (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 300). — Säulen (aus Alkohol). F: 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther usw. — Gibt beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure 4-Chlor-3.5-dinitro-2-methyl-benzoesäure. — $KC_8H_5O_4NCl + H_2O$. Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg(C_8H_5O_4NCl)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Nitro-2-chlormethyl-benzamid, 2[1]-Chlor-4-nitro-o-toluylsäure-amid $C_8H_7O_3N_2Cl = CH_2Cl\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man gibt unter Kühlung eine Lösung von 7,5 g KNO_3 in konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von 7,5 g o-Cyan-benzylchlorid in 90 ccm konz. Schwefelsäure und erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbade (GABRIEL, LANDSBERGER, *B.* **31**, 2734). — Verfilzte Nadeln (aus absol. Alkohol). Der Staub reizt heftig zu Tränen und zum Niesen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 228°, nach vorhergehender Bräunung. Schmilzt auch schon beim Eintauchen in ein auf 150—160° vorgewärmtes Bad, erstarrt aber sofort wieder unter Bildung von 5-Nitro-pseudophthalimidin $O_2N\cdot C_6H_3<{CH_2 \atop C(:NH)}>O$ (Syst. No. 2463). Leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester, Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Geht bei 1/2-stdg. Erhitzen auf 110° in 5-Nitro-pseudophthalimidin über.

4-Nitro-2-chlormethyl-benzonitril, 2^1-Chlor-4-nitro-o-tolunitril, 5-Nitro-2-cyan-benzylchlorid $C_8H_5O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus o-Cyan-benzylchlorid durch Nitrierung (s. 4-Nitro-2-chlormethyl-benzamid); man läßt nach dem Eintragen der KNO_3-Schwefelsäuremischung einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis (GABRIEL, LANDSBERGER, *B.* **31**, 2733). — Gelbliche Krystalle (aus absol. Alkohol). Riecht stechend. Verursacht auf der Haut Brennen. F: 94°. Unlöslich in Wasser und Petroläther. — Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure + Eisessig auf 140—150° in 5-Nitro-phthalid $O_2N \cdot C_6H_3 <^{CH_2}_{CO}> O$ (Syst. No. 2463) über.

4 - Chlor - 5 - nitro - 2 - methyl - benzoesäure, 4 - Chlor - 5 - nitro - o - toluylsäure $C_8H_6O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* siehe im Artikel 4-Chlor-3-nitro-2-methyl-benzoesäure. Das Nitril entsteht aus 5-Chlor-4-nitro-2-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen CN; es gibt bei der Verseifung die Säure (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 299, 302). — Säulen (aus Alkohol). F: 193°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in heißem Wasser und verd. Säure, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure 4-Chlor-3.5-dinitro-2-methyl-benzoesäure. — $KC_8H_5O_4NCl + {}^1/_2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Mg(C_8H_5O_4NCl)_2 + 4H_2O$. Fünfkantige Säulen. Schwerer löslich in Wasser als das Salz der 4-Chlor-3-nitro-2-methyl-benzoesäure.

Nitril $C_8H_5O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Säulen (aus Alkohol); F: 86° (C., St., *A.* **274**, 299).

4 - Chlor - 6 - nitro - 2 - methyl - benzoesäure, 4 - Chlor - 6 - nitro - o - toluylsäure $C_8H_6O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 5-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol, durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es durch Kochen mit ca. 60%iger Schwefelsäure (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 297). — Nadeln. F: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und heißem Wasser.

Nitril $C_8H_5O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Goldgelbe Säulen (aus Alkohol); F: 140°; mit Wasserdampf recht schwer flüchtig (C., St., *A.* **274**, 298).

4.6-Dichlor-3-nitro-2-methyl-benzoesäure, 4.6-Dichlor-3-nitro-o-toluylsäure $C_8H_5O_4NCl_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3-brom-1.2-dimethyl-benzol durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 180—190° (CROSSLEY, *Soc.* **85**, 281). — Nadeln (aus Wasser). F: 187—189°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol.

4 - Brom - 3 - nitro - 2 - methyl - benzoesäure, 4 - Brom - 3 - nitro - o - toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 4-Brom-2-methyl-benzoesäure in 6—8 Tle. auf 50° erwärmte Salpetersäure (D: 1,52), neben 4-Brom-5-nitro-2-methyl-benzoesäure; letztere fällt beim Abkühlen zum größten Teil aus. Das Filtrat gibt beim Eingießen in Wasser ein Gemisch beider Nitroverbindungen, die man in Form ihrer Magnesiumsalze trennt. Das Salz der 4-Brom-3-nitro-2-methyl-benzoesäure ist viel leichter löslich als das der isomeren Säure (CLAUS, BECK, *A.* **269**, 208). — Nädelchen. F: 220°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich. — Magnesiumsalz. In Wasser äußerst leicht löslich. — $BaC_8H_5O_4NBr + H_2O$. Warzen.

4 - Brom - 5 - nitro - 2 - methyl - benzoesäure, 4 - Brom - 5 - nitro - o - toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 200°; sublimiert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in Wasser (CLAUS, BECK, *A.* **269**, 208). — $NaC_8H_5O_4NBr + 4H_2O$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_8H_5O_4NBr + H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich. — $Mg(C_8H_5O_4NBr)_2 + 7H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

4 - Brom - 6 - nitro - 2 - methyl - benzoesäure, 4 - Brom - 6 - nitro - o - toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 5-Brom-3-nitro-2-amino-toluol durch Diazotierung in Salzsäure und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumcuprocyanidlösung; man verseift es durch Kochen mit einem Gemisch gleicher Teile konz. Schwefelsäure und Wasser zu dem Amid und erhitzt letzteres 8—10 Stdn. mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 230—250° (CLAUS, BECK, *A.* **269**, 212). — Nadeln. F: 226°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Amid $C_8H_7O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 235°; löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Äther (CL., B., *A.* **269**, 213).

Nitril $C_8H_5O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 4-Brom-6-nitro-2-methyl-benzoesäure. — Breite gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°; sublimierbar; mit Wasserdampf schwer flüchtig; leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas löslich in kochendem Wasser (C., B., *A.* **269**, 211).

3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure, 3.5-Dinitro-o-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Toluylsäure sowie aus 3-Nitro- oder aus 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure bei 24-stdg. Einw. von absol. Salpetersäure (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 175). Bei 24-stdg. Stehen einer Lösung von 3-Nitro- oder von 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure in einem Gemisch gleicher Vol. konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1959). 3.5-Dinitro-o-toluylsäure erhält man weiter aus den Amiden und Methylamiden der o-Toluylsäure oder der 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure durch absol. Salpetersäure bei Zimmertemperatur (v. SCH.). Der Methylester entsteht aus o-Toluylsäure-methylester sowie aus 3-Nitro- oder aus 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure-methylester bei 24-stdg. Einw. von absol. Salpetersäure; man verseift ihn mit Salzsäure im Druckrohr (v. SCH.). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 205—206° (v. SCH.), 206° (J., W.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (J., W.). — Wird von verd. Salpetersäure bei 170° zu 3.5-Dinitro-phthalsäure oxydiert (RACINE, *A.* **239**, 77). Färbt sich mit Alkalien nicht rotviolett (v. SCH.). — $Ba(C_8H_5O_6N_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (R.).

Methylester $C_9H_8O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure mit Methylalkohol + HCl (RACINE, *A.* **239**, 77). Aus o-Toluylsäure-methylester sowie aus seinem 3-Nitro- und 5-Nitro-derivat durch absol. Salpetersäure bei Zimmertemperatur (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73—73,5° (v. SCH.), 73—74° (R.).

4-Chlor-3.5-dinitro-2-methyl-benzoesäure, 4-Chlor-3.5-dinitro-o-toluylsäure $C_8H_5O_6N_2Cl = CH_3\cdot C_6HCl(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von 4-Chlor-o-toluylsäure oder von 4-Chlor-3-nitro-2-methyl-benzoesäure oder von 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 300). — Nadeln (aus Alkohol), die nach einiger Zeit porzellanartig undurchsichtig werden. F: 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in heißem Wasser.

4-Chlor-x.x-dinitro-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzp. 223°, 4-Chlor-eso-dinitro-o-toluylsäure vom Schmelzp. 223° $C_8H_5O_6N_2Cl = CH_3\cdot C_6HCl(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 0,5—1,0 g 4.ω-Dichlor-2-methyl-acetophenon in 15—20 ccm rauchender Salpetersäure und erwärmt mehrere Stunden auf 80—90° (KUNCKELL, *B.* **41**, 2648). — Blaßgrüne, stark lichtbrechende Nädelchen (aus Wasser). F: 223°. Leicht löslich in Äther, ziemlich löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Anilin eine x.x-Dinitro-4-anilino-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 174° (Syst. No. 1905).

4-Chlor-x.x-dinitro-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzp. 187—191°, 4-Chlor-eso-dinitro-o-toluylsäure vom Schmelzp. 187—191° $C_8H_5O_6N_2Cl = CH_3\cdot C_6HCl(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 4.ω-Dichlor-2-methyl-acetophenon mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade bis die Entwicklung nitroser Gase nachgelassen hat, fügt nochmals Salpetersäure hinzu und erhitzt wieder, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen (KUNCKELL, *B.* **41**, 2649). — Blaßgrüne Nadeln (aus Wasser). F: 187—191°. — Liefert beim Erwärmen mit Anilin eine x.x-Dinitro-4-anilino-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 216° (Syst. No. 1905).

Schwefelanalogon der o-Toluylsäure und seine Derivate.

2-Methyl-monothiobenzoesäure, Monothio-o-toluylsäure, Thio-o-toluylsäure $C_8H_8OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot SH$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot OH$. *B.* Aus o-Tolylmagnesiumbromid und Kohlenoxysulfid in Äther (WEIGERT, *B.* **36**, 1012). — Gelbes, nicht unzersetzt destillierbares Öl von intensiv schwefligem Geruch.

Bis-[2-methyl-benzoyl]-disulfid, Di-o-toluyl-disulfid $C_{16}H_{14}O_2S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot S-]_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf das Natriumsalz der Thio-o-toluylsäure (WEIGERT, *B.* **36**, 1012). — Prismen (aus Methylalkohol), die bei 62° erweichen, bei 75° geschmolzen sind und sich bei 100° allmählich rotviolett färben. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

2-Methyl-thiobenzamid, Thio-o-toluylsäure-amid $C_8H_9NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(SH):NH$. *B.* Aus o-Tolunitril und $(NH_4)_2S$ in alkoh. Lösung im Wasserbad (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **24**, 786). — F: 88°.

7. ***3-Methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Methyl-benzoesäure, m-Toluylsäure*** $C_8H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. Nach diesem Schema werden in diesem Handbuch auch die von „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen beziffert. — *V.* Im Piuri (Indischgelb) (LEFÈVRE, TOLLENS, *B.* **40**, 4520). — *B.* Aus $\alpha.\zeta$-Heptadiin-δ-carbonsäure (Bd. II, S. 500) beim Kochen mit Wasser, HCl oder H_2SO_4, bei der Einw. von HBr in Eisessig bei gewöhnlicher Temp. (PERKIN jun., SIMONSEN, *Soc.* **91**, 847). Beim Erhitzen von m-Xylol mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 130—150° (BRÜCKNER, *B.* **9**, 406; vgl. TAWILDAROW, *Z.* **1870**, 419; *B.* **4**, 410). Aus 4-Brom-3-methyl-benzoesäure mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (AHRENS, *Z.* **1869**, 106; v. RICHTER, *B.* **5**, 425; BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* **168**, 258). Beim Erhitzen von uvitinsaurem Calcium mit $^1/_2$ Tl. Kalkhydrat (Bö., RA.). Durch Erhitzen von 3-Methyl-benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-amid] (Syst. No. 1585a) mit konz. Salzsäure auf 230° (JACOBSEN, *B.* **14**, 2349). m-Toluylsäure-nitril entsteht beim Erhitzen von m-Tolylsenföl mit Kupferpulver auf 200—230° (WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 720), ferner aus m-Toluidin durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumcuprocyanid (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* **22**, 841); man verseift es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr (WE., LA.; FINDEKLEE, *B.* **38**, 3553). — *Darst.* Man kocht m-Xylol mit verd. Salpetersäure (2 Vol. Säure, D: 1,4, und 3 Vol. Wasser) (REUTER, *B.* **17**, 2028). Von gleichzeitig gebildeter 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure trennt man durch fraktionierte Destillation der Äthylester; man verseift den m-Toluylsäure-äthylester mit alkoh. Kali (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 161). Man kocht m-Toluylsäure-nitril mit $75^0/_0$iger Schwefelsäure (BU., SCHA.; v. SCHE.). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 110—111° (PE. jun., SI.), 110,5° (JA.), 110° (v. SCH.), 108—109° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 222). Kp: 263° (JA.). Sublimierbar (JA.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (WE., LA.). $D_4^{111,6}$: 1,0543 (EIJKMAN, *R.* **12**, 178). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (JA.). Löslich bei 15° in 1170 Tln. und bei 100° in 60 Tln. Wasser (JA.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 370. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. $n_\alpha^{111,6}$: 1,50367; $n_\beta^{111,6}$: 1,52244 (EIJKMAN). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 928,5 Cal., bei konstantem Druck: 929,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 134). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}14\times10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 270), $5{,}57\times10^{-5}$, bei 60°: $5{,}16\times10^{-5}$, bei 99°: $3{,}93\times10^{-5}$ (SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 521). Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 1421. — Wird von Chromsäuregemisch zu Isophthalsäure oxydiert (WE., LA.). Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali und Bleidioxyd reichliche Mengen Isophthalsäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 799). Gibt mit Natrium und Amylalkohol Hexahydro-m-toluylsäure (HAGEMANN, Ж. **25**, 638; *B.* **27** Ref., 196; *J. pr.* [2] **49**, 71). Wird beim Stehen mit überschüssigem Brom in 4- und 6-Brom-3-methyl-benzoesäure übergeführt (JA.). Gibt mit kalt gehaltener rauchender Salpetersäure 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure (JACOBSEN, *B.* **14**, 2353; vgl. AHRENS, *Z.* **1869**, 105), 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure (JA.; FINDEKLEE, *B.* **38**, 3554; MÜLLER, *B.* **42**, 430) und 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure (JÜRGENS, *B.* **40**, 4409 Anm. 4; MÜ.); bei Zimmertemperatur entsteht etwas 2.6-Dinitro-3-methyl-benzoesäure (v. SCHE.). m-Toluylsäure liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure hauptsächlich 3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5) neben 3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4) und 3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) (MELDRUM, PERKIN jun., *Soc.* **95**, 1891, 1893; vgl. JACOBSEN, *B.* **14**, 2355). Geschwindigkeit der Amidbildung aus m-Toluylsäure: MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903 I**, 1121. Das Silbersalz der m-Toluylsäure reagiert mit S_2Cl_2 in Äther unter Bildung der Verbindung $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_2S_2$ (DENHAM, *Soc.* **95**, 1239). Geschwindigkeit der Veresterung der m-Toluylsäure mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 318, mit Methylalkohol und HCl: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 226, mit Äthylalkohol und HCl: V. MEYER, *B.* **28**, 1265; GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 3224). — $NH_4C_8H_7O_2 + C_8H_8O_2$. Tafelförmige Krystalle. Mäßig löslich in Alkohol (FARMER, *Soc.* **83**, 1443). — $KC_8H_7O_2 + C_8H_8O_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol (F.). — $AgC_8H_7O_2$. Nadeln. In heißem Wasser mäßig löslich (WEITH, LANDOLT). — $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Flache Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 3,17 Tle. und bei 100° 8,2 Tle. des wasserhaltigen Salzes (JA.). — $Ba(C_8H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Weniger löslich als das Calciumsalz (JA.). — $HO\cdot Sc(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (CROOKES, *Z. a. Ch.* **61**, 371; *C.* **1909 I**, 1145).

Formel: CO_2H an 1; Ringpositionen 1–6; CH_3 an 3 (3¹)

Funktionelle Derivate der m-Toluylsäure.

Methylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluylsäure und Methylalkohol mit Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 245). — Ölige, angenehm riechende Flüssigkeit (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1269). Kp_{758}: 220,5—221° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 162); Kp: 214—215° (K.). D^{15}: 1,066 (v. SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser Phosphorsäure Dimethyläther, m-Toluylsäure, CO_2 und Toluol (R., T.). Liefert mit absol. Salpetersäure bei 0° ein Gemisch des 2-Nitro- und 6-Nitro-3-methyl-

benzoesäure-methylesters; bei Zimmertemperatur entsteht 2.6-Dinitro-3-methyl-benzoesäure-methylester (v. SCH.). Verseifungsgeschwindigkeit: K. Gibt mit Phenylmagnesiumbromid Diphenyl-m-tolyl-carbinol (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 1250).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{762}: 234—235° (ACREE, *Am.* **33**, 194); Kp_{750}: 231° (PERKIN sen., *Soc.* **91**, 845); Kp_{710}: 224,5—226,5° (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2300); Kp: 229—235°; Kp_{10}: 103—105° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 161). D^{15}: 1,034 (v. SCH.); D^{10}_{10}: 1,0374; D^{15}_{15}: 1,0336; D^{20}_{20}: 1,0301 (P. sen.). $n_\alpha^{14,5}$: 1,50468; $n_\beta^{14,5}$: 1,52085; $n_\gamma^{14,5}$: 1,53124 (P. sen.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: BALY, *Soc.* **91**, 846. Magnetische Rotation: P. sen. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl-m-tolyl-carbinol (P. jun., TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1106), mit Phenylmagnesiumbromid Diphenyl-m-tolyl-carbinol (AC., *B.* **37**, 993; *Am.* **33**, 194).

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Kp_{725}: 266—268°; D^{20}: 0,976; n_D: 1,4929 (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{20}$: + 6,59° (G., *Bl.* [3] **25**, 350).

[l-Menthyl]-ester $C_{18}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{15}: 197°; D_4^{20}: 0,9931; $[\alpha]_D^{20-20,5}$: — 87,94° (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1778).

Methylen-benzoat-m-toluat $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 36°; Kp_{12}: 227° (DESCUDÉ, *C. r.* **134**, 717).

Methylen-di-m-toluat $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2CH_2$. F: 55—56°; Kp_{15}: 242—244° (D., *C. r.* **134**, 717).

m-Toluylsäure-chlormethylester $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$. Kp_{20}: 130° bis 132° (D., *C. r.* **134**, 717).

m-Toluylsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Bei der Zersetzung der aus m-toluylsaurem Silber und S_2Cl_2 in Äther entstehenden Verbindung $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2S_2$ (DENHAM, *Soc.* **95**, 1240). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71°. Kp_{27}: 230°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform usw.

Di-m-toluyl-[d-glycerinsäure]-methylester $C_{20}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Glycerinsäure]-methylester und m-Toluylsäurechlorid (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **75**, 495). — Öl. $D_4^{98,3}$: 1,1280. $[\alpha]_D^{98,2}$: +16,54°.

Di-m-toluyl-[d-glycerinsäure]-äthylester $C_{21}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl; $D_4^{99,1}$: 1,1050; $[\alpha]_D^{99,1}$: + 17,55° (F., A., *Soc.* **75**, 496).

m-Toluyl-[l-äpfelsäure]-dimethylester $C_{14}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Äpfelsäure-dimethylester mit m-Toluylsäure-chlorid (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **75**, 343). — Kp_{12}: 215—225°. D_4^{20}: 1,1925. $[\alpha]_D^{20}$: —6,34°.

m-Toluyl-[l-äpfelsäure]-diäthylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{13}: 212—220°; D_4^{21}: 1,1371; $[\alpha]_D^{11}$: —4,67° (F., WH., *Soc.* **75**, 342).

Di-m-toluyl-[d-weinsäure]-dimethylester $C_{22}H_{22}O_8 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 83°; Kp_6: 283°; D_4^{100}: 1,1395; D_4^{136}: 1,1090; D_4^{183}: 1,0692; $[\alpha]_D^{100}$: —79,02°; $[\alpha]_D^{136}$: —70,58°; $[\alpha]_D^{183}$: — 60,96° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1318).

Mono-m-toluyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 56°; D_4^{57}: 1,1452; $[\alpha]_D^{14,5}$: + 13,63°; $[\alpha]_D^{136}$: + 11,92°; für die Lösung in Eisessig (8,47 g Substanz in 100 g Lösung) ist $[\alpha]_D^{19}$: + 8,26° (FRANKLAND, MC CRAE, *Soc.* **73**, 318, 322).

Di-m-toluyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{24}H_{26}O_8 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zähflüssig. Kp_6: 279—283°; D_4^{100}: 1,0967; D_4^{136}: 1,0673; $[\alpha]_D^{20,5}$: — 69,31°; $[\alpha]_D^{50}$: — 69,00°; $[\alpha]_D^{100}$: — 63,74°; $[\alpha]_D^{136}$: —58,71° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1317).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2S_2$. *B.* Aus m-toluylsaurem Silber und S_2Cl_2 in Äther (DENHAM, *Soc.* **95**, 1239). — Viscoser gelber Sirup, der beim Aufbewahren im geschlossenen Rohr langsam erstarrt. Zerfällt allmählich in m-Toluylsäure-anhydrid, SO_2 und Schwefel.

m-Toluylsäure-chlorid, m-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3.C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus m-Toluylsäure mit PCl_5 (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300) in Chloroformlösung (KLAGES, LICKROTH, *B.* 32, 1560) oder mit PCl_3 (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* 69, 1311). Aus α.ζ-Heptadiin-δ-carbonsäure (Bd. II, S. 500) mit PCl_5 (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 91, 847). — Erstarrt bei starker Abkühlung; F: —23° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 162). Kp_{773}: 219—220° (v. SCH.); Kp_{724}: 218° (AD., R.); Kp_{38}: 120° (K., L.); Kp_{15}: 109° (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* 75, 494); Kp_8: 109° (F., WH.). D_4^{20}: 1,173 (K., L.). — Gibt mit $AlCl_3$ bei 130—140° 2.6-Dimethyl-anthrachinon (SEER, *M.* 32, 154).

m-Toluylsäure-amid $C_8H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus m-Toluylchlorid, gelöst in Äther, mit konz. wäßr. Ammoniak unter Eiskühlung (REMSEN, REID, *Am.* 21, 289). Durch Erwärmen von m-Tolunitril mit 3%iger H_2O_2-Lösung (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* 37, 3224). — Nadeln (aus Äther). F: 97° (K., W.), 93—94° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 162), 94° (korr.) (REM., REID), 93° (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 91, 847). Schwer löslich in Äther, sehr wenig in Benzol, sonst leicht löslich (K., W.). Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure bei 100°: REM., REID, *Am.* 21, 326; REID, *Am.* 24, 407. — Die Natriumverbindung, welche aus m-Toluylamid und Natrium in absol. Äther entsteht, kondensiert sich in siedendem Benzol mit Phenylpropiolsäureäthylester zu 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-m-tolyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) (RUHEMANN, *Soc.* 95, 1606).

m-Toluylsäure-methylamid $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. F: 44,5—45°; in Wasser, Alkohol, Äther leicht löslich (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 163). — Liefert mit absol. Salpetersäure bei 0° fast nur 2-Nitro-m-toluylsäure-methylamid (F: 135°) (VAN SCH., *R.* 20, 166).

m-Toluylsäure-dimethylamid $C_{10}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. Flüssigkeit. Erstarrt bei —80° noch nicht; Kp_{12}: 148°; D^{15}: 1,043 (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 163). — Wird von absol. Salpetersäure nur in 2-Nitro-m-toluylsäure-dimethylamid (F: 88,5°) verwandelt (VAN SCH., *R.* 20, 166).

m-Toluyl-aminoessigsäure, m-Toluyl-glycin, m-Tolursäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* m-Xylol, Hunden eingegeben, tritt im Harn als m-Tolursäure auf (GLEDITSCH, MÖLLER, *A.* 250, 379). Tritt im menschlichen Harne nach dem Einnehmen von m-Toluylsäure auf (G., M.). Aus m-Toluylsäure-chlorid, Glycin und Natronlauge (G., M.). — Blättchen (aus Wasser). Monoklin domatisch (SCHMELCHER, *Z. Kr.* 20, 121; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 681). F: 139° (G., M.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1167,6 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 53, 350). — $Ca(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 5 H_2O$. Blätter (G., M.).

m-Toluylsäure-amidjodid, m-Tolamidjodid $C_8H_9NI_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CI_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von m-Tolunitril mit konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* 25, 2540). — Gelb.

m-Toluylsäure-nitril, m-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* siehe im Artikel m-Toluylsäure. — Flüssigkeit. F: —23,5° bis —23° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 160); Kp_{773}: 209,5—210°; Kp_{10}: 84,5° (v. SCHE.); Kp: 212—214° (BILTZ, *B.* 25, 2539); 208—210° (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* 22, 841; D^{15}: 0,976 (v. SCHE.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* 87, 1357. — Liefert mit Ammoniumpersulfat hauptsächlich ein hochmolekulares Oxynitril, neben nur 10% m-Cyan-benzoesäure (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* 37, 3225). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol m-Tolubenzylamin (Syst. No. 1704) (SOMMER, *B.* 33, 1074). Liefert in neutraler Lösung mit dem Magnesium-Kupfer-Paar oder DEVARDAscher Legierung m-Tolubenzylamin, Di-m-tolubenzyl-amin und NH_3 (BRUNNER, RAPIN, *C.* 1908 II, 677). Wird von Chlor bei 150° in m-Cyan-benzylchlorid und m-Cyan-benzalchlorid übergeführt (REINGLASS, *B.* 24, 2416). Gibt mit KNO_3 in konz. Schwefelsäure 6-Nitro-m-tolunitril (FINDEKLEE, *B.* 38, 3544). Liefert beim Erwärmen mit 3%iger H_2O_2-Lösung m-Toluylsäure-amid (K., W., *B.* 37, 3224).

m-Tolunitril-bis-hydrojodid, m-Toluylsäure-amidjodid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CN + 2 HI = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CI_2\cdot NH_2$ s. oben.

m-Toluat des gewöhnlichen d-Carvoxims (vgl. Bd. VII, S. 156) $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6(CH_3)\cdot C({:}CH_2)\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 79°; $[\alpha]_D^{15,5}$: +26,86° (in Chloroform; p = 10,016 g) (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 402).

m-Tolhydroxamsäure, N-m-Toluyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH){:}N\cdot OH$. *B.* Aus m-Toluylchlorid, salzsaurem Hydroxylamin und Soda. Man löst das Rohprodukt (1 Tl.) in (3 Tln.) Alkohol und fällt durch Wasser

m.m-Ditolhydroxamsäure. Das Filtrat davon wird verdunstet und dem Rückstande durch kochenden Petroläther m-Toluylsäure entzogen (LOSSEN, *A.* **281**, 174). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (HECHT, *A.* **281**, 175). F: 119—120° (L.).

m-Tolhydroxamsäure-m-toluat, m.m-Ditolhydroxamsäure, O.N-Di-m-toluyl-hydroxylamin $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* siehe bei m-Tolhydroxamsäure. — Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (HECHT, *A.* **281**, 222; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 242). F: 95,5° (LOSSEN, *A.* **281**, 222).

Äthyl-m-tolhydroximsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Zersetzen von m.m-Ditolhydroxamsäure-äthyläther (s. u.) durch Kalilauge (LOSSEN, *A.* **281**, 208). — Dickflüssig.

Äthyl-m-tolhydroximsäure-m-toluat, m.m-Ditolhydroxamsäure-äthyläther $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m.m-ditolhydroxamsaurem Silber und C_2H_5I (LOSSEN, *A.* **281**, 244). Aus Äthyl-m-tolhydroximsäure und m-Toluylchlorid (L.). — Öl. $D^{17,5}$: 1,1160.

m-Toluylsäure-hydrazid, m-Toluyl-hydrazin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus m-Toluylsäureester und Hydrazinhydrat beim Kochen (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 369). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 97°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung erst beim Erwärmen.

m-Toluylsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-m-toluylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Toluylsäure-hydrazid und Benzaldehyd (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 370). — Farblose Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Äther.

N.N'-Di-m-toluyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Aus m-Toluylsäure-hydrazid in alkoh. Lösung und alkoh. Jodlösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 373), in besserer Ausbeute aus m-Toluylsäure-hydrazid und m-Toluylsäure-ester durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° (STO., STE.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 214—216°. Ziemlich löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, Wasser und Äther. — Beim Erhitzen auf 300° entsteht 2.5-Di-m-tolyl-1.3.4-oxdiazol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr^{O}_{N \cdot N} \gtrless C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Substitutionsprodukte der m-Toluylsäure.

3-Trifluormethyl-benzoesäure, 3¹.3¹.3¹-Trifluor-m-toluylsäure $C_8H_5O_2F_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 3-Amino-benzotrifluorid durch Diazotierung in Salzsäure und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kupferkaliumcyanür; es gibt bei der Verseifung mit 75%iger Schwefelsäure die Säure (neben Isophthalsäure) (SWARTS, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 395; *C.* **1898** II, 26). — Nadeln (aus Chloroform). F: 103°. Kp_{775}: 238,5°. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 807,19 Cal., bei konstantem Druck: 806,90 Cal. (S., *R.* **25**, 423; *C.* **1906** II, 1567). — Natriumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Silbersalz. Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Bariumsalz. Löslich in Wasser. — Bleisalz. Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitril, 3-Cyan-benzotrifluorid, m-Cyan-benzotrifluorid $C_8H_4NF_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — F: 14,5°; Kp: 189°; D^{20}: 1,28126; n_D^{20}: 1,45048 (SWARTS, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 395; *C.* **1898** II, 26).

4-Chlor-3-methyl-benzoesäure, 4-Chlor-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus asymm. Chlor-m-xylol durch Kochen mit Dichromatmischung (VOLLRATH, *A.* **144**, 267; JACOBSEN, *B.* **18**, 1761). Aus 4-Amino-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) durch Diazotierung in Alkohol mit salpetriger Säure und Kochen der Diazoverbindung mit konz. Salzsäure (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* **144**, 182). Neben 4-Chlor-isophthalsäure aus 4-Chlor-3-methyl-acetophenon (Bd. VII, S. 307) durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 357). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 209—210° (korr.) (J.), 209° (unkorr.) (CL.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem (B., K.). — Liefert beim Schmelzen mit Kali 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure und etwas 4-Oxy-isophthalsäure (J.). — $Ca(C_8H_6O_2Cl)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (V.). — $Ba(C_8H_6O_2Cl)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (V.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-3-methyl-benzoesäure mit Alkohol + HCl (VOLLRATH, *A.* **144**, 267). — Flüssig. Kp: 260—265°.

5-Chlor-3-methyl-benzoesäure, 5-Chlor-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(3.5) beim Kochen mit 30%iger Salpetersäure (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2045). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 5-Chlor-isophthalsäure neben wenig 5-Oxy-isophthalsäure.

6-Chlor-3-methyl-benzoesäure, 6-Chlor-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-methyl-acetophenon durch Oxydation mit Permanganatlösung oder verd. Salpetersäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 27). — Nadeln. F: 167°.

3-Chlormethyl-benzoesäure, 3¹-Chlor-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$ = $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht durch Einleiten von Chlor in m-Tolunitril bei ca. 150°, bis die Gewichtszunahme 30% beträgt; man verseift es durch Kochen mit 20 Tln. konz. Salzsäure (REINGLASS, *B.* **24**, 2418). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Amid C_8H_8ONCl = $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 15-stdg. Stehen der Lösung des Nitrils (1 Tl.) in (5 Tln.) konz. Schwefelsäure (REINGLASS, *B.* **24**, 2417). — Krystalle (aus Alkohol). Der Staub reizt heftig zum Niesen. F: 124°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther.

Nitril, **3-Cyan-benzylchlorid, m-Cyan-benzylchlorid** C_8H_6NCl = $CH_2Cl.C_6H_4 \cdot CN$. *B.* siehe bei 3-Chlormethyl-benzoesäure. — Blättchen oder Prismen (aus heißem Alkohol). Erzeugt heftiges Jucken auf der Haut; der Dampf reizt Augen und die Schleimhäute der Nase stark; F: 67°; Kp_{760}: 258—260° (REINGLASS, *B.* **24**, 2416). — Durch Kochen mit einer Lösung von $Cu(NO_3)_2$ oder $AgNO_3$ wird m-Cyan-benzaldehyd (Syst. No. 1289) erzeugt (R.). Gibt mit KNO_3 in konz. Schwefelsäure 4-Nitro-3-cyan-benzylchlorid (EHRLICH, *B.* **34**, 3374). Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Dibenzyläther-dicarbonsäure-(3.3') (R.). Beim Erhitzen mit KCN in verd. Alkohol erhält man m-Cyan-benzylcyanid (R.).

4.6-Dichlor-3-methyl-benzoesäure, 4.6-Dichlor-m-toluylsäure $C_8H_6O_2Cl_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4.6-Dichlor-m-xylol mit 15 Tln. Salpetersäure (D: 1,18) im Druckrohr auf 150° (CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] **41**, 557). — Nadeln (aus Wasser). F: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — Wird durch längere Behandlung mit Natriumamalgam in m-Toluylsäure übergeführt. — $Ba(C_8H_5O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln und Säulen. Reichlich löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Wasser.

3-Dichlormethyl-benzonitril, 3¹.3¹-Dichlor-m-tolunitril, 3-Cyan-benzalchlorid, m-Cyan-benzalchlorid $C_8H_5NCl_2$ = $CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Man leitet in m-Tolunitril bei 150° Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 60% beträgt (REINGLASS, *B.* **24**, 2416). — Flüssig. Kp_{765}: 272—275°.

2.4.5.6-Tetrachlor-3-methyl-benzoesäure, eso-Tetrachlor-m-toluylsäure $C_8H_4O_2Cl_4$ = $CH_3 \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von eso-Tetrachlor-m-xylol (Bd. V, S. 373) mit $KMnO_4$ und Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 180° (RUPP, *B.* **29**, 1632). — Krystalle. F: 180—181°. — Gibt beim Erwärmen mit alkal. Permanganatlösung 2.4.5.6-Tetrachlor-isophthalsäure.

4-Brom-3-methyl-benzoesäure, 4-Brom-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Br$ = $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus asymm. Brom-m-xylol durch Kochen mit Dichromatmischung (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* **147**, 32; JACOBSEN, *B.* **14**, 2352). Neben 4-Brom-isophthalsäure bei der Oxydation von 4-Brom-3-methyl-acetophenon (Bd. VII, S. 307) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 359). Aus 6-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol durch Kochen mit verd. Salpetersäure (KELBE, *B.* **15**, 41). Beim Stehen von m-Toluylsäure mit überschüssigem Brom, neben 6-Brom-3-methyl-benzoesäure (J.). Aus 4-Amino-3-methyl-benzoesäure durch Diazotierung und Kochen der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure (REMSEN, KUHARA, *Am.* **3**, 431). — Krystallpulver (aus Alkohol). Nadeln (aus heißem Wasser). F: 209° (J.), 209° unkorr. (CL.), 205—206° (AHRENS, *Z.* **1869**, 106; F., A., M.), 205—207° (BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* **168**, 258). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in kaltem

Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol (F., A., M.; CL.). — Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in m-Toluylsäure über (A.; B., RA.). Liefert beim Schmelzen mit Kali 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1072) (J.). — $AgC_8H_6O_2Br$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (F., A., M.). — $Ca(C_8H_6O_2Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Bariumsalz (F., A., M.). — $Ba(C_8H_6O_2Br)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., A., M.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-3-methyl-benzoesäure mit Alkohol + HCl (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* **147**, 34). — Flüssig. Erstarrt bei -5^0 krystallinisch. Kp: 270—275°.

6-Brom-3-methyl-benzoesäure, 6-Brom-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-toluol durch Erhitzen mit alkoh. Kaliumcyanid auf 220° (v. RICHTER, *B.* **5**, 424; **8**, 1420). Aus 4-Brom-1-methyl-3-isopropyl-benzol beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure im Druckrohr auf 130—135° (KELBE, v. CZARNOMSKI, *A.* **235**, 295). Aus 6-Brom-3-methyl-acetophenon durch Oxydation mit Permanganatlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 22). Aus m-Toluylsäure beim Stehen mit überschüssigem Brom, neben 4-Brom-3-methyl-benzoesäure (JACOBSEN, *B.* **14**, 2351). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 154—155° (CL.), 152—153° (K., v. CZ.). Schwer löslich in kaltem Eisessig (K., v. CZ.). — Geht durch Oxydation in 4-Brom-isophthalsäure über (CL.). Gibt beim Schmelzen mit Kali 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1072) (J.). — Calciumsalz. Ist in Wasser sehr leicht löslich, kann aber doch in Nadeln krystallisiert erhalten werden (J.). — $Ba(C_8H_6O_2Br)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (CL.).

4.6-Dibrom-3-methyl-benzoesäure, 4.6-Dibrom-m-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-tägigem Kochen von 4.6-Dibrom-m-xylol mit Chromsäuregemisch (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* **147**, 36), mit CrO_3 in Eisessig (HJELT, ASCHAN, *Öf. Fi.* **30**, 56). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185—186° (F., AH., M.), 184° (H., AS.). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol (F., AH., M.). — $KMnO_4$ in alkal. Lösung oxydiert zu 4.6-Dibrom-isophthalsäure (H., AS.). — $Ba(C_8H_5O_2Br_2)_2 + 9H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (F., AH., M.).

4-Jod-3-methyl-benzoesäure, 4-Jod-m-toluylsäure $C_8H_7O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Bei 36-stdg. Kochen von asymm. Jod-m-xylol mit 350 g Salpetersäure (D: 1,4) und 700 g Wasser (GRAHL, *B.* **28**, 87; vgl. HAMMERICH, *B.* **23**, 1635). — Krystalle (aus verd. Eisessig). F: 214—215° (GR.), 214° (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2879). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4-Jod-isophthalsäure (GR.). — $AgC_8H_6O_2I$. Weiße Masse (GR.). — $Ba(C_8H_6O_2I)_2$. Krystalle (aus Wasser) (GR.).

2-Methyl-4-carboxy-phenyljodidchlorid $C_8H_7O_2Cl_2I = CH_3 \cdot C_6H_3(ICl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Jod-3-methyl-benzoesäure in $CHCl_3$ (GRAHL, *B.* **28**, 89). — Amorphe gelbe Masse.

6-Nitroso-3-methyl-benzoesäure (?), 6-Nitroso-m-toluylsäure (?) $C_8H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Oxydation von 6-Amino-3-methyl-benzoesäure mit CAROscher Säure (FREUNDLER, SEVESTRE, *C. r.* **147**, 983). — Gelbliche Prismen (aus Methylalkohol). F: 172—173° (Zers.). — Kondensiert sich in Eisessiglösung mit p-Toluidin zu $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2139).

2-Nitro-3-methyl-benzoesäure, 2-Nitro-m-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von vic. Nitro-m-xylol mit der 6-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,40) (NOELTING, GACHOT, *B.* **39**, 73). Beim Eintragen von m-Toluylsäure in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure (JACOBSEN, *B.* **14**, 2355; vgl. AHRENS, *Z.* **1869**, 105), neben 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3554; MÜLLER, *B.* **42**, 430) und 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure (JÜRGENS, *B.* **40**, 4409 Anm. 4; M.). Trennung von der 6-Nitro- und der 4-Nitro-säure: M. — Prismen (aus Alkohol). F: 223° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 165), 220° (A.), 219° (JA.), 217,5—218° (N., G.). Leicht löslich in heißem Alkohol (JA.), schwer in Wasser (N., G.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 2-Nitro-isophthalsäure

(N., G.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (JA.; FI.) oder mit Zinkstaub in alkal.-alkoh. Lösung (FREUNDLER, *Bl.* [4] 1, 222) 2-Amino-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1905). — $Ca(C_8H_6O_4N)_2+4H_2O$. Rechtwinklige Tafeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser (JA.). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2+2H_2O$. Flache Prismen. Mäßig löslich in kaltem Wasser (JA.).

Methylester $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die Lösung der 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure in Methylalkohol (JÜRGENS, *B.* **40**, 4411). Aus dem Chlorid (s. u.) mit Methylalkohol (MÜLLER, *B.* **42**, 423). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 74° (J.), 73—74° (M.), 72,5° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 163).

Chlorid $C_8H_6O_3NCl = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure mit PCl_5 auf dem Wasserbade (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 163; JÜRGENS, *B.* **40**, 4411). — Krystalle (aus CS_2). In Alkohol und Benzol leicht löslich (v. SCH.).

Amid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure mit alkoh. Ammoniak (JÜRGENS, *B.* **40**, 4411). Aus m-Toluylsäure-amid durch Nitrierung (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 166). — Nadeln (aus Wasser). F: 192° (J.), 191° (v. SCH.). — Liefert beim Destillieren im Vakuum mit P_2O_5 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure-nitril (J.).

Methylamid $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure durch Methylamin (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 164). Aus m-Toluylsäure-methylamid durch HNO_3 bei 0° (v. SCH.). — Platten (aus Wasser). F: 135—136°. In Äther schwer löslich.

Dimethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure mit Dimethylamin (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 164). Aus m-Toluylsäure-dimethylamid durch Nitrierung bei 0° (v. SCH.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88,5°. In Alkohol, Äther und Wasser leicht löslich. Färbt sich im Licht rot.

Nitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid der 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure und P_2O_5 bei der Destillation im Vakuum (JÜRGENS, *B.* **40**, 4411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. — Liefert mit alkoh. Schwefelammonium im Rohr auf 100° erhitzt 2-Amino-3-methyl-benzoesäure.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure, 4-Nitro-m-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. MÜLLER, *B.* **42**, 434. — *B.* Beim Kochen von 20 g Nitroxylol, erhalten durch Nitrierung von Rohxylol, mit 40 g $K_2Cr_2O_7$ und 55 g konz. Schwefelsäure, die mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt ist (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* **144**, 168). Aus 6-Nitro-1-methyl-3-isopropyl-benzol beim Kochen mit verd. Salpetersäure (KELBE, WARTH, *A.* **221**, 161). Aus m-Toluylsäure mit kalter rauchender Salpetersäure, neben 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure und 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure (JÜRGENS, *B.* **40**, 4409 Anm. 4; MÜLLER, *B.* **42**, 430). Trennung von der 2- und 6-Nitro-säure: M. — Zugespitzte Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (J.), 215—216° (M.), 214° (KE., W.), 212° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 162), 211° (B., KR.). Sublimierbar (B., KR.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem (B., KR.). — Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert 4-Amino-3-methyl-benzoesäure (B., KR.). — $NH_4C_8H_6O_4N + 2H_2O$. Krystallinische Masse. In Wasser äußerst leicht löslich (B., KR.). — $Mg(C_8H_6O_4N)_2+7H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (B., KR.). — $Ca(C_8H_6O_4N)_2 + 2H_2O$. Gelbliche Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (B., KR.). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2$. Nadelbüschel. In Wasser äußerst leicht löslich (KE., W.). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich (B., KR.).

Methylester $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure mit Methylalkohol + HCl (HERRE, *B.* **28**, 597). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72° (H.), 81—82° (JÜRGENS, *B.* **40**, 4409 Anm. 4; MÜLLER, *B.* **42**, 431). Etwas löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol (H.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure mit Alkohol + HCl (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* **144**, 174). — Prismen (aus Alkohol). F: 55° (B., K.), 53,5° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 162). Kp_9: 150—156° (v. SCH.). In kaltem Alkohol wenig löslich, in heißem Alkohol sehr leicht löslich (B., K.).

Amid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure durch Erwärmen mit PCl_5 und Behandlung des entstandenen Chlorids mit gut gekühltem konz. Ammoniak (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* **144**, 175). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 151°. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heißem etwas leichter.

Nitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid (s. o.) durch Erhitzen mit PCl_5 (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* **144**, 175). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln. F: 80°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Geht beim Behandeln mit alkoh. Schwefelammonium in eine bei 90° schmelzende Verbindung $C_8H_{10}ON_2$, isomer mit Amino-toluylsäure-amid, über.

5-Nitro-3-methyl-benzoesäure, 5-Nitro-m-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von symm. m-Nitro-xylol mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade (THÖL, *B.* 18, 360). Beim Erhitzen von symm. m-Nitro-xylol mit Salpetersäure (D: 1,16) im geschlossenen Rohr auf 100° (MÜLLER, *B.* 42, 433). — Nadeln (aus Wasser). F: 174° (M.). Ist nach TH. mit Wasserdampf flüchtig, nach M. nicht flüchtig. Ziemlich reichlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (TH.). — Die Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak liefert 5-Amino-3-methyl-benzoesäure (M.). — $AgC_8H_6O_4N$ (M.). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 4H_2O$. Warzen. Löslich in ca. 325 Tln. kalten Wassers (TH.).

Methylester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-3-methyl-benzoesäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (MÜLLER, *B.* 42, 434). — Schräg abgeschnittene Tafeln (aus Methylalkohol). F: 84—85°.

6-Nitro-3-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-m-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FINDEKLEE, *B.* 38, 3554. — *B.* Beim Eintragen von m-Toluylsäure in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 165; F.; MÜLLER, *B.* 42, 430), neben 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure (v. SCHERP.; F.; M.) und 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure (F.; JÜRGENS, *B.* 40, 4409 Anm. 4; M.). Trennung von der 2-Nitro- und 4-Nitro-säure: M. Das Nitril entsteht durch Eintragen einer Mischung von 10 g KNO_3 + 60 g konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 10 g m-Tolunitril in 60 g konz. Schwefelsäure, wobei man die Temp. nicht über 5° steigen läßt (F.), ferner durch Zusatz von $NaNO_2$ und Salzsäure zu 6-Nitro-3-methyl-phenylbrenztraubensäure, suspendiert in kochendem Wasser (REISSERT, SCHERK, *B.* 31, 390); man verseift das Nitril durch Erhitzen mit 10 Tln. rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (F.). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 134° (F.), 132° (v. SCHERP.). Färbt sich beim Erhitzen mit Alkali rot (v. SCHERP.) — Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert 6-Amino-3-methyl-benzoesäure (F.). — $AgC_8H_6O_4N$. Weißer Niederschlag (F.).

Methylester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure mit Methylalkohol + HCl (MÜLLER, *B.* 42, 434). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 78—79°.

Amid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril mit rauchender Salzsäure bei 100° (FINDEKLEE, *B.* 38, 3558). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Nitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Siehe im Artikel 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°; mit Wasserdampf schwer flüchtig (FINDEKLEE, *B.* 38, 3544). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol (REISSERT, SCHERK, *B.* 31, 390). — Liefert mit rauchender Salzsäure bei 100° das Amid, bei 150° die Säure (F.). Gibt mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine intensiv blaue Lösung (R., SCH.).

6-Nitro-3-chlormethyl-benzonitril, 3¹-Chlor-6-nitro-m-tolunitril, 4-Nitro-3-cyan-benzylchlorid $C_8H_5O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Eintragen von Kaliumnitrat zur stark gekühlten Lösung von m-Cyan-benzylchlorid in konz. Schwefelsäure (EHRLICH, *B.* 34, 3374). — Bräunlichgelbe Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Ruft auf der Haut starkes Brennen hervor. F: 59—60°. Löslich, außer in Wasser und Ligroin.

4-Brom-x-nitro-3-methyl-benzoesäure, 4-Brom-eso-nitro-m-toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-3-methyl-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 34). — Krystalle. F: 175—176°. — $Ca(C_8H_5O_4NBr)_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2 + 3H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich.

2.6-Dinitro-3-methyl-benzoesäure, 2.6-Dinitro-m-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Toluylsäure, deren Amid oder Methylamid, sowie aus 2-Nitro- und aus 6-Nitro-3-methyl benzoesäure durch absol. Salpetersäure bei Zimmertemperatur (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 167). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. — Wird durch Kalilauge tiefrot.

Methylester $C_9H_8O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluylsäure-methylester und absol. Salpetersäure bei Zimmertemperatur (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 168). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 104—105°.

4.6-Dinitro-3-methyl-benzoesäure, 4.6-Dinitro-m-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim 3—4-stdg. Erhitzen von 4.6-Dinitro-m-xylol mit 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,15) auf 155—160° (ERRERA, MALTESE, *G.* 33 II, 278). — Hellgelbe Plättchen

(aus Benzol). F: 171—171,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Ammoniumsalz. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — Silbersalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-methylbenzoesäure durch Alkohol + HCl (ERRERA, MALTESE, *G.* 33 II, 279). — Braune Krystalle (aus Methylalkohol). Monoklin (LA VALLE, *G.* 33 II, 280). F: 61—62°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äthylalkohol und Methylalkohol.

8. ***4-Methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Methyl-benzoesäure, p-Toluylsäure*** $C_8H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. Nach diesem Schema werden in diesem Handbuch auch die von „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen beziffert. — *B.* Aus Terpentinöl durch Oxydation mit Salpetersäure (HIRZEL, *Z.* 1866, 205; MIELCK, *A.* 180, 49). Durch Erhitzen von 40 g Toluol mit ca. 80 g Chlorzink, 80 g Eisessig und 40 g $POCl_3$ auf 105—110° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] 43, 116). Durch Einw. von CO_2 auf ein Gemisch von Natrium, Zinkdiäthyl und Toluol, neben Phenylessigsäure (SCHORYGIN, *B.* 41, 2727). Bei der Einw. von Phosgen auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht p-Toluylsäurechlorid, das man mit Alkali verseift (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2176). p-Toluylsäure-amid entsteht beim allmählichen Eintragen von 12 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 10 g Toluol, 30 g CS_2 und 10 g Carbamidsäurechlorid (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 51); man verseift es durch Kochen mit Alkalilauge (GA., SCH.) oder besser durch Einw. von $NaNO_2$ auf die siedende Lösung in verd. Schwefelsäure (GA., *B.* 32, 1118). p-Toluylsäure wird auch erhalten durch Eintragen von $AlCl_3$ in die erwärmte Lösung von N.N-Diphenyl-carbamidsäure-chlorid in Toluol und Erhitzen des entstandenen p-Toluylsäure-diphenylamids mit konz. Salzsäure (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 19, 3231; 20, 2119). Aus p-Brom-toluol mit Kohlensäure und Natrium (KEKULÉ, *A.* 137, 184). Beim Behandeln von rohem Bromtoluol mit Chlorameisenester und Natriumamalgam entsteht p-Toluylsäureester, den man mit alkoh. Kali verseift (WURTZ, *A. Spl.* 7, 126). p-Toluylsäure bildet sich bei der Oxydation von p-Xylol mit verd. Salpetersäure (YSSEL DE SCHEPPER, BEILSTEIN, *A.* 137, 302; FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 29; DITTMAR, KEKULÉ, *A.* 162, 339; BRÜCKNER, *A.* 205, 113). Aus Cymol beim Kochen mit verd. Salpetersäure (NOAD, *J.* 1847/48, 713; *A.* 63, 289; FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 145, 149), daher auch bei der Oxydation von Thymianöl mit Salpetersäure (HIRZEL). Bei der Oxydation von cis-Terpinhydrat mit verd. Salpetersäure (HEMPEL, *A.* 180, 74). Aus p-Methyl-acetophenon mit alkal. Kaliumferricyanidlösung (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 1763). Aus Di-p-tolyl-keton durch Kochen mit Ätzkali (ADOR, CRAFTS). Aus p-Toluylsäurenitril (S. 489) durch Erhitzen mit Salzsäure oder alkoh. Lauge unter Druck (HEIM, *B.* 16, 1775). Durch Verschmelzen von 2-p-toluyl-benzoesaurem Natrium mit 5—6 Tln. Kali (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* [2] 35, 508). Durch 8-stdg. Erhitzen von 2.4.6-Tri-p-tolyl-1.3.5-triazin (p-Kyatolin) (Syst. No. 3818) mit 25 Tln. konz. Salzsäure auf 220° (SCHOLL, NÖRR, *B.* 33, 1055). — *Darst.* Man erhitzt p-Toluylsäure-nitril $^1/_2$—1 Stde. mit 10 Tln. eines Gemisches aus 3 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. H_2O (HERB, *A.* 258, 10; vgl. VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 156).

CO_2H (1), Benzolring mit Bezifferung 1–6, CH_3 (4¹) in 4-Stellung.

Krystalle (aus heißem Wasser). F: 176° (HIRZEL), 176—177° (YSSEL DE SCHEPPER, BEILSTEIN), 177—178° (ADOR, CRAFTS), 178—178,5° (KELLAS, *Ph. Ch.* 24, 222), 179° (VAN SCHERPENZEEL), 180° (FISCHLI, *B.* 12, 615). Kp: 274—275° (korr.) (FISCHLI), 264° (CANNIZZARO, *A.* 124, 254). Verflüchtigt sich mit Wasserdampf (HIRZEL). Sublimierbar (NOAD). Löst sich in Wasser von 88° noch nicht zu 1% (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 372). Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Äther (NOAD). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* 21, 370. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 927,4 Cal., bei konstantem Vol.: 926,8 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 134). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,1 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 270), $4,42 \times 10^{-5}$, bei 60°: $4,21 \times 10^{-5}$, bei 99°: $3,24 \times 10^{-5}$ (SCHALLER, *Ph. Ch.* 25, 522). Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* 29, 1421. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 162. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 334. — Zerfällt bei der Destillation mit Kalk in CO_2 und Toluol (NOAD). Wird von schmelzendem Alkali nicht angegriffen, gibt aber beim Schmelzen mit Ätzkali + Bleidioxyd fast die theoretische Menge Terephthalsäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* 39, 798). Geht bei der Oxydation mit Chromsäuremischung (YSSEL DE SCHEPPER, BEILSTEIN) oder alkal. Permanganatlösung (FREY, HOROWITZ) in Terephthalsäure über. Liefert bei längerer Einw. wäßr. Kaliumpersulfatlösung Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4') neben etwas Terephthalsäure (C. FISCHER, WOLFFENSTEIN, *B.* 37, 3215). Gibt bei der anodischen Oxydation in alkal. Lösung Terephthalsäure, Kohlendioxyd und kleine Mengen von Kohlenoxyd (LABHARDT, ZSCHOCHE, *Z. El. Ch.* 8, 94). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure p-Tolylcarbinol (METTLER, *B.* 39, 2938). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol

Hexahydro-p-toluylsäure (MARKOWNIKOW, SSEREBRJAKOW, Ж. 25, 642; *J. pr.* [2] 49, 76; EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* 280, 160). Gibt bei 12-stdg. Stehen mit trocknem Brom 3-Brom-4-methyl-benzoesäure (BRÜCKNER, *B.* 9, 407). Gibt beim Lösen in der fünffachen Menge roter rauchender Salpetersäure (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 251; KLÖPPEL, *B.* 26, 1733) oder bei Behandlung mit absol. Salpetersäure bei 0° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 158) 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure. Wird p-Toluylsäure mit einem Gemisch gleicher Vol. Salpetersäure und Schwefelsäure erhitzt (BRÜCKNER, *B.* 8, 1678) oder bei gewöhnlicher Temp. mit absol. Salpetersäure behandelt (v. SCH.), so entsteht 3.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure. p-Toluylsäure liefert mit SO_3-Dampf (FISCHLI, *B.* 12, 616) oder beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 150° (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* 93, 1419) 4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1585a). Das Silbersalz der p-Toluylsäure gibt mit S_2Cl_2 in Äther die Verbindung $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_2S_2$ (DENHAM, *Soc.* 95, 1240). Geschwindigkeit der Amidbildung beim Erhitzen von p-toluylsaurem Ammonium auf 212°: MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, Ж. 35, 110; *C.* 1903 I, 1121). Geschwindigkeit der Esterbildung aus p-Toluylsäure mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* 42, 319, mit Methylalkohol + HCl: KELLAS, mit Äthylalkohol + HCl: V. MEYER, *B.* 28, 1265; GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 3224. p-Toluylsäure kondensiert sich mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu einer Leukoverbindung, die durch PbO_2 und Salzsäure zu einem Triphenylmethanfarbstoff oxydiert wird (BAYER & Co., D. R. P. 90881; *Frdl.* 4, 211).

$NH_4C_8H_7O_2 + C_8H_8O_2$. Nadeln (aus Wasser), Blätter (aus Alkohol) (LOSSEN, *A.* 298, 72 Anm.). Schwer löslich in Alkohol (FARMER, *Soc.* 83, 1443). — $NH_4C_8H_7O_2$. Blätter (aus Alkohol) (LOSSEN). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_8H_8O_2$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Liefert bei längerem Kochen Mono-p-toluyl- und N.N'-Di-p-toluyl-hydrazin (CURTIUS, FRANZEN, *B.* 35, 3241). — $KC_8H_7O_2 + C_8H_8O_2$. Platten. Schwer löslich in Alkohol (FARMER). — $KC_8H_7O_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (YSSEL DE SCHEPPER, BEILSTEIN). — $Cu(C_8H_7O_2)_2$. Hellbrauner Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (NOAD, *A.* 63, 294). — $AgC_8H_7O_2$. Nadeln (aus heißem Wasser) (NOAD). — $Mg(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Y. DE SCH., BEI.). — $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (Y. DE SCH., BEI.). — $Ba(C_8H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Nädelchen (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 1764; vgl. NOAD). — $HO\cdot Sc(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Weißer Niederschlag, in Wasser unlöslich (CROOKES, *Z. a. Ch.* 61, 372; *C.* 1909 I, 1145).

Verbindung von p-Toluylsäure mit Schwefelsäure $C_8H_8O_2 + H_2SO_4$. *B.* Durch Auflösen von p-Toluylsäure in 96%iger Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 21, 351). — Nadeln.

Funktionelle Derivate der p-Toluylsäure.

Methylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure oder Salzsäure (KELLAS, *Ph. Ch.* 24, 244). Aus p-Toluylchlorid mit Methylalkohol (FISCHLI, *B.* 12, 616). — Krystalle (aus Petroläther) von intensivem angenehmem Geruch (F.). F: 32° (F.), 33° (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* 29, 1269), 34° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* 20, 156), 34—35° (K.). Kp: 217° (F.). Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: AUWERS, *Ph. Ch.* 42, 516. — Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser Phosphorsäure Dimethyläther, p-Toluylsäure, CO_2 und Toluol (R., T.). Liefert mit absol. Salpetersäure bei 0° und 20° nur 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-methylester (v. SCH.). Verseifungsgeschwindigkeit: K. Läßt sich mittels Phenylmagnesiumbromids in Diphenyl-p-tolyl-carbinol überführen (BISTRZYCKI, GYR, *B.* 37, 663).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluylsäure mit Alkohol + HCl (NOAD, *A.* 63, 295). — Flüssig. Kp: 228° (N.); Kp_{760}: 235,5° (korr.); D_4^4: 1,0393; D_{15}^{15}: 1,0306; D_{25}^{25}: 1,024 (PERKIN, *Soc.* 69, 1238). Magnetische Rotation: PE. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther je nach den Bedingungen Dimethyl-p-tolyl-carbinol oder 1-Methyl-4-isopropenyl-benzol (PE., PICKLES, *Soc.* 87, 652).

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp: 271—272°; D_4^{20}: 0,982; $n_D^{19,1}$: 1,4975 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 293). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{20}$: + 6,67° (G., *Bl.* [3] 25, 550). $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen: G., ASTON, *C. r.* 124, 196.

[l-Menthyl]-ester $C_{18}H_{26}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{15}: 200°; $[\alpha]_D^{20-20,5}$: — 92,15° (TSCHUGAJEW, *B.* 31, 1778).

Phenylester $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von p-Toluylsalicylsäure, dargestellt durch Erhitzen von salicylsaurem Natrium mit p-Toluylchlorid (KRAUT, *J.* 1858, 406). — Blättchen (aus Alkohol). F: 71—72°.

p-Toluat des Eugenols $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus p-Toluylchlorid und Eugenol durch Erhitzen (CAHOURS, *A.* 108, 322). — Nadeln. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, noch leichter in Äther.

Methylen-benzoat-p-toluat $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluylsäure-chlormethylester und Kaliumbenzoat oder aus Benzoesäure-chlormethylester und Kalium-p-toluat (bezw. freier p-Toluylsäure) (DESCUDÉ, *C. r.* **134**, 717). — F: 74—75°.

Methylen-di-p-toluat $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2CH_2$. F: 104° (D., *C. r.* **134**, 717).

p-Toluylsäure-chlormethylester $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$. Kp_{20}: 135—136° (D., *C. r.* **134**, 717).

β-Äthoxy-α-p-toluyloxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{26}H_{22}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen (Bd. VIII, S. 475) beim Schütteln der alkal. Lösung mit p-Toluylchlorid (ABENIUS, *B.* **27**, 713). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in warmem Alkohol, in Benzol und Äther, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

p-Toluyl-benzhydroximsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C(:N \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz oder dem Kaliumsalz des Benzhydroxamsäure-äthyläthers (S. 302) und p-Toluylchlorid (LOSSEN, *A.* **281**, 267). — Öl.

p-Toluyl-benzhydroximsäure-benzoat, Dibenzhydroximsäure-p-toluat $C_{22}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen (α- und β-Form) beim Behandeln von dibenzhydroxamsaurem Silber (S. 303), verteilt in Petroläther, mit p-Toluylchlorid. Warmer Äther entzieht dem Rohprodukte wesentlich die β-Form (LOSSEN, *A.* **281**, 277).

a) α-Form. Nadeln oder Prismen. Monoklin prismatisch (KLAUTZSCH, *A.* **281**, 278; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 333). F: 131,5° (L.).

b) β-Form. Nadeln oder Prismen. F: 104°. Vielleicht nicht einheitlich (L.).

p-Toluylsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Neben p-Toluylsäurechlorid aus p-Toluylsäure und PCl_5 (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 156). Bei der Zersetzung der aus p-toluylsaurem Silber und S_2Cl_2 in Äther entstehenden Verbindung $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2S_2$ (DENHAM, *Soc.* **95**, 1240). Wurde einmal durch Erhitzen von [l-Äpfelsäure]-dimethylester mit p-Toluylsäure-chlorid und Waschen des in Chloroform gelösten Produktes mit Sodalösung erhalten (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **75**, 344). — Blätter (aus Methylalkohol), Nadeln (aus Alkohol). F: 95° (F., W.). Gegen siedendes Wasser sehr beständig (v. SCH.).

Di-p-toluyl-[d-glycerinsäure]-methylester $C_{20}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Glycerinsäure]-methylester (Bd. III, S. 392) mit p-Toluylsäure-chlorid bei 120—150° (FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **75**, 494). — F: 102°. D_4^{99}: 1,1193. $[\alpha]_D^{99}$: +25,30°.

Di-p-toluyl-[d-glycerinsäure]-äthylester $C_{21}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 69°; D_4^{100}: 1,0952; $[\alpha]_D^{99,9}$: +26,19° (F., A., *Soc.* **75**, 495).

Di-p-toluyl-dl-glycerinsäure-methylester $C_{20}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* dl-Glycerinsäure-methylester (Bd. III, S. 397) wird mit der berechneten Menge p-Toluylsäure-chlorid auf 120—150° erhitzt (F., A., *Soc.* **75**, 494). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 98° $D_4^{99,5}$: 1,117.

p-Toluyl-[l-äpfelsäure]-dimethylester $C_{14}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von [l-Äpfelsäure]-dimethylester mit p-Toluylsäure-chlorid (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **75**, 344). — Kp_{13}: 200—225°. $D_4^{18,5}$: 1,1957. $[\alpha]_D^{18,5}$: —3,14°.

p-Toluyl-[l-äpfelsäure]-diäthylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von [l-Äpfelsäure]-diäthylester mit p-Toluylsäure-chlorid (F., WH., *Soc.* **75**, 343). — Dicke Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,1382. $[\alpha]_D^{20}$: —0,22°.

Di-p-toluyl-[d-weinsäure]-dimethylester $C_{22}H_{22}O_8 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 88,5° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1315), 86—87° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 479). D_4^{100}: 1,1399; $D^{136,4}$: 1,1091; $[\alpha]_D^{100}$: —102,82°; $[\alpha]_D^{135,5}$: —91,52°; $[\alpha]_D^{183}$: —76,90° (FRA., WH.). Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 0,866) ist $[\alpha]_D^{16}$: —108,7° (FREU.).

Mono-p-toluyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen. F: 94°; D_4^{100}: 1,1122; $[\alpha]_D^{100}$: +15,85°; $[\alpha]_D^{180}$: +13,38°; für die Lösung in Eisessig (p = 10,01) ist $[\alpha]_D^{23,5}$: +15,87° (FRANKLAND, MC CRAE, *Soc.* **73**, 313, 322).

Di-p-toluyl-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{24}H_{26}O_8 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Prismen. F: 92—93° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 480).

Kp_7: 280°; D_4^{100}: 1,0972; D_4^{136}: 1,0688; $[\alpha]_D^{100}$: —89,98°; $[\alpha]_D^{137}$: —81,46°; $[\alpha]_D^{183,5}$: —69,50° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1314). Für die Lösung in absol. Alkohol (c = 0,8694) ist $[\alpha]_D^{16}$: —89,1° (FREU.).

p-Toluylsäure-[β-amino-äthyl]-ester, β-p-Toluyloxy-äthylamin $C_{10}H_{13}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Abdampfen von p-Toluylsäure-[β-brom-äthylamid] mit Wasser (SALOMON, *B.* **26**, 1325). — $C_{10}H_{13}O_2N + HBr$. Tafeln (aus Amylalkohol). F: 167°. — Pikrat $C_{10}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 179—180°.

p-Toluylsäure-[β-amino-propyl]-ester, β-p-Toluyloxy-isopropylamin $C_{11}H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Abdampfen von p-Toluylsäure-[β-brom-propylamid] mit Wasser (SALOMON, *B.* **26**, 1327). — Pikrat $C_{11}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 185—186°. — $2\,C_{11}H_{15}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2S_2$. *B.* Aus p-toluylsaurem Silber mit S_2Cl_2 in Äther (DENHAM, *Soc.* **95**, 1240). — Weißes krystallinisches Pulver. — Zersetzt sich langsam unter Gelbfärbung in p-Toluylsäure-anhydrid, SO_2 und Schwefel.

p-Toluylsäure-chlorid, p-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus p-Toluylsäure mit PCl_5 (CAHOURS, *A.* **108**, 316), mit PCl_3 (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1311) oder mit $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 425). — F: —2° bis —1,5° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 156). Kp: 225—227° (H. M.); Kp: 214—216° (C.); Kp_{720}: 224—226° (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2298); Kp_{15}: 102° bezw. 108° (F., ASTON, *Soc.* **75**, 494); Kp_{10}: 95—95,5° (v. SCH.). D: 1,175 (C.).

p-Toluylsäure-amid $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus p-toluylsaurem Ammonium durch Erhitzen auf 230° im Druckrohr (HOLLEMAN, *R.* **6**, 79). Aus p-Toluylsäure mit Kaliumrhodanid (neben Nitril) (SPICA, *G.* **5**, 393; *B.* **9**, 82). Aus p-Toluylchlorid mit Ammoniumcarbonat (CAHOURS, *A.* **108**, 317; FISCHLI, *B.* **12**, 615) oder Ammoniak (VOLLRATH, *Z.* **1866**, 489). Aus dem p-Toluylsäure-methylester durch wäßr. Ammoniak bei 120° im Druckrohr (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 156). Durch Einw. 3%iger H_2O_2-Lösung auf p-Tolunitril (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3224). Durch Einw. von Carbamidsäurechlorid auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 51). Man leitet in ein erwärmtes Gemisch von Toluol und $AlCl_3$ gleichzeitig Cyansäuredämpfe und Chlorwasserstoff ein (GATTERMANN, ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1195). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 165° (K., W.), 160,8° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290), 159,5° (v. SCHE.), 159° (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 492), 158—159° (H.), 156° (G., SCHM.), 151° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther (SP.). — Liefert mit absol. Salpetersäure bei 0° 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-amid; bei 20° wird es stürmisch zersetzt (v. SCHE.). Gibt mit PCl_5 das Nitril (V.). Wird von alkoh. Kali (G., SCHM.) oder durch Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 200° (SP.) zu p-Toluylsäure verseift. Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure bei 100°: REM., REID, *Am.* **21**, 326; REID, *Am.* **24**, 407. Liefert bei der Äthylierung mit C_2H_5I und Ag_2O in äther. oder alkoh. Lösung p-Toluylsäure-iminoäthyläther und nur wenig p-Tolunitril (LANDER, JEWSON, *Soc.* **83**, 770). Die Natriumverbindung, welche bei der Einw. von Natrium auf das Amid in absol. Äther entsteht, kondensiert sich in siedendem Benzol mit Phenylpropiolsäureäthylester zu 4.5-Dioxy-3-phenyl-2-p-tolyl-pyrrolin (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 1606). — Physiologische Wirkung: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 459.

p-Toluylsäure-methylamid $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylchlorid durch wäßr. Methylamin und Kalilauge (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 157). Aus N-Methyl-carbamidsäurechlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 51). — Tafeln (aus Wasser). F: 143° (G., SCHM.), 144—145° (WHEELER, ATWATER, *Am.* **23**, 146), 145—145,5° (v. SCHE.). — Gibt mit absol. Salpetersäure bei 0° 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-methylamid; bei 20° wirkt die Salpetersäure zersetzend (v. SCHE.).

p-Toluylsäure-dimethylamid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 41°; Kp_{10}: 156°; in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 157). — Liefert mit absol. Salpetersäure bei 0° und bei 20° nur 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-dimethylamid (v. SCH.).

p-Toluylsäure-äthylamid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Toluol und N-Äthyl-carbamidsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 52). — Nadeln (aus Wasser). F: 90°.

p-Toluylsäure-[β-brom-äthylamid] $C_{10}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus berechneten Mengen p-Toluylchlorid und bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin unter Zusatz von Natronlauge (SALOMON, *B.* **26**, 1325). — Blättchen (aus Benzol). F: 128—129°. — Lagert sich leicht in bromwasserstoffsaures 2-p-Tolyl-oxazolin $\begin{matrix} H_2C \cdot O \\ H_2C \cdot N \end{matrix}\!\!>\!C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + HBr$ (Syst. No. 4195) um.

p-Toluylsäure-[β-chlor-propylamid] $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methyl-2-p-tolyl-oxazolin $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot O \\ H_2C \cdot N \end{matrix}\!\!>\!C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ beim Abdampfen mit überschüssiger rauchender Salzsäure (SALOMON, *B.* **26**, 1327). — Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 77—78° (nach vorhergehendem Erweichen).

p-Toluylsäure-[β-brom-propylamid] $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylsäure-chlorid und bromwasserstoffsaurem β-Brom-propylamin unter Zusatz von Natronlauge (SALOMON, *B.* **26**, 1326). — Nadeln (aus Ligroin). F: 74°.

p-Toluylsäure-oxymethylamid $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus p-Toluylsäure-amid und Formaldehyd unter Zusatz von Kaliumcarbonatlösung (EINHORN, D. R. P. 157355; *C.* **1905 I**, 57). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102—104°.

N-Acetyl-p-toluylsäure-amid, N-p-Toluyl-acetamid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem p-Tolenyliminoäthyläther durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GLOCK, *B.* **21**, 2652). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 147°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol.

N-Benzoyl-p-toluylsäure-amid, N-p-Toluyl-benzamid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf N-Phenyl-N'-benzoyl-p-tolenylamidin (WHEELER, JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 796). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°.

4.4'-Dimethyl-dibenzamid $C_{16}H_{15}O_2N = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$. *B.* Man versetzt 10 Tle. p-Tolunitril mit 7 Tln. starker, rauchender Schwefelsäure, verreibt das Produkt mit Wasser und erwärmt die filtrierte Lösung einige Zeit auf 70° (KRAFFT, KARSTENS, *B.* **25**, 454). Man gießt die Lösung der Verbindung $N\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C:N \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \end{matrix}\!\!>\!SO_2$ (Syst. No. 4629) in konz. Schwefelsäure in Wasser und erwärmt die Flüssigkeit einige Zeit auf ca. 60° (EITNER, *B.* **26**, 2838). — Nadeln (aus Benzol). F: 155° (KR., KA.). — Zerfällt bei der Destillation auch unter stark vermindertem Druck in p-Tolunitril und p-Toluylsäure (KR., KA.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen p-Toluylsäure-amid und p-Toluylsäure (KR., KA.).

p-Toluyl-aminoessigsäure, p-Toluyl-glycin, p-Tolursäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* p-Toluylsäure, innerlich eingenommen, geht als p-Tolursäure in den Harn über (KRAUT, *A.* **98**, 360). Aus p-Toluylsäure-chlorid, Glycin und Natronlauge (GLEDITSCH, MÖLLER, *A.* **250**, 378). Das Nitril entsteht durch Schütteln der gemischten Lösungen von 15 g Aminoacetonitril-sulfat in 30 ccm Wasser und von 13 g p-Toluylsäure-chlorid in 25 ccm Benzol mit verd. Natronlauge; man führt es mit alkoh. Salzsäure in den Äthylester über und verseift diesen mit Kalilauge (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1648). — Blättchen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (SCHMELCHER, *Z. Kr.* **20**, 123; vgl. KEFERSTEIN, *A.* **98**, 361; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 682). F: 161—161,5° (G., M.). Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Äther (K.; G., M.). — Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 1168,1 Cal., bei konst. Vol.: 1167,7 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **53**, 351). — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Krystalle (aus Wasser). Leichlich löslich in siedendem Wasser (K.). — $Ca(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 3H_2O$. Plattenförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (K.). — $Ba(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (K.).

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Tolursäure und absol. Alkohol durch Einw. von HCl (RÜGHEIMER, FEHLHABER, *A.* **312**, 69). Siehe auch den vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 69° (R., F.), 71° (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1648). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin (K., H.) und Chloroform (R., F.).

p-Toluroflavin $C_{20}H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N - C - CO \\ OC - C - N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Erhitzen von p-Tolursäure-äthylester mit PCl_5 erst zum Kochen, dann im Druckrohr auf

140° (RÜGHEIMER, FEHLHABER, *A.* **312**, 70). — Gelbe Nädelchen (aus heißem Eisessig). Färbt sich beim Erhitzen auf 285° braun, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Eisessig.

Dihydro-p-toluroflavin-dianilid $C_{32}H_{28}O_4N_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N - C(NH \cdot C_6H_5) = C \cdot OH$ / $HO \cdot C = C(NH \cdot C_6H_5) - N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus p-Toluroflavin und überschüssigem Anilin in Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur (R., F., *A.* **312**, 71). — Krystallinischer Körper. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in alkoh. Kalilauge mit gelber Farbe und daraus durch Wasser fällbar.

p-Toluroflavin-monoanilid $C_{26}H_{21}O_4N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N - CH —— CO$ / $OC - C(NH \cdot C_6H_5) - N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Dihydrotoluroflavindianilid (s. o.) beim Kochen mit Nitrobenzol (R., F., *A.* **312**, 72). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 255—257°. Kaum löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Benzol, schwerer in heißem Alkohol.

Dihydro-p-toluroflavin-di-p-toluid $C_{34}H_{32}O_4N_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N - C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) = C \cdot OH$ / $HO \cdot C = C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) - N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). Färbt sich bei 230° dunkel und ist bei 270° noch nicht geschmolzen (R., F., *A.* **312**, 73).

p-Toluroflavin-mono-p-toluid $C_{27}H_{23}O_4N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N - CH —— CO$ / $OC - C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) - N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). Goldglänzende Nadeln (aus heißem Alkohol), die bei 270° noch nicht schmelzen (oberhalb 240° Dunkelfärbung). Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Amylalkohol und Eisessig (R., F., *A.* **312**, 73).

p-Tolursäure-nitril $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Siehe im Artikel p-Tolursäure. — Flache Nadeln (aus Wasser). F: 153°; löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer löslich in Äther, Ligroin (KLAGES, HAACK, *B.* **36**, 1648).

p-Toluylsäure-amidjodid, p-Tolamidjodid $C_8H_9NI_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CI_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Tolunitril mit konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2539). — Citronengelb. Schmilzt unter Zersetzung bei 115—120°. Löslich in Äther. — Zerfällt mit Wasser in p-Tolunitril und Jodwasserstoffsäure.

p-Toliminomethyläther, p-Tolenyliminomethyläther $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. Farbloses Öl. $Kp_{10,5}$: 105,5° (WHEELER, ATWATER, *Am.* **23**, 146). — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° p-Toluylsäure-methylamid, beim Erhitzen mit Methylalkohol bis auf 175° p-Tolunitril und p-Toluylsäure-amid (WH., A.).

N-Chlor-p-toliminomethyläther $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NCl) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HOCl auf p-Toliminomethyläther (HILPERT, *Am.* **40**, 178). — Farbloses Öl.

p-Toliminoäthyläther, p-Tolenyliminoäthyläther $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von etwas über 1 Mol.-Gew. trocknem Chlorwasserstoff in die Lösung von 150 g p-Tolunitril in 65 g absol. Alkohol und 40 g Äther. Man zerlegt das Hydrochlorid durch Kalilauge und schüttelt mit Äther aus (GLOCK, *B.* **21**, 2650; PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 61). Aus p-Toluylsäureamid mit C_2H_5I und Ag_2O in Äther oder Alkohol (LANDER, JEWSON, *Soc.* **83**, 770). — Flüssigkeit. Kp_{21}: 116—118° (L., J.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,97 \times 10^{-8}$ (STIEGLITZ, *Am.* **39**, 181). — p-Toliminoäthyläther scheidet bei längerem Stehen p-Kyatolin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \langle {N:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \atop N \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)} \rangle N$ (Syst. No. 3818) ab (G.; P.). Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in p-Tolunitril und Alkohol (G.; P.). Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung bei Gegenwart von Phenylhydrazin-sulfat in p-Toluylaldehyd-phenylhydrazon überführen (HENLE, *B.* **38**, 1364). Salzsaurer p-Toliminoäthyläther gibt bei längerem Stehen mit alkoh. Ammoniak p-Tolamidin-hydrochlorid (G.; P.). Hydrolyse des Hydrochlorids und Geschwindigkeit der Zersetzung in p-Toluylsäure-äthylester und Salmiak durch Wasser: MC CRACKEN, *Am.* **39**, 602. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat N-Acetyl-p-toluylsäure-amid (G.; P.). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Prismen. Zersetzt sich bei 130—131° (L., J.) unter Zerfall in Äthylchlorid und p-Toluylsäure-amid (L., J.; vgl. G.; P.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (G.; P.). — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (G.; P.).

p-Toluylsäure-nitril, p-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Zufügen von 40 g benzolfeuchtem Knallquecksilber zu 87,5 g mit 50 g Toluol übergossenem sublimiertem $AlCl_3$ bei 35—45°, neben der o-Verbindung (SCHOLL, *B.* **36**, 14). Beim Erhitzen von Tri-p-tolyl-phosphat mit KCN (HEIM, *B.* **16**, 1775). Durch Destillation von p-Toluylsäure mit Kaliumrhodanid (PATERNÒ, SPICA, *G.* **5**, 25; *B.* **8**, 441). Durch Einw. von PCl_5 auf p-Toluylsäure-amid (VOLLRATH, *Z.* **1866**, 489). Durch Destillation von p-toluolsulfonsaurem Kalium mit KCN (PA., SP.). Aus p-Toluidin durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumcuprocyanid (HERB, *A.* **258**, 9). Beim Überleiten von Formyl-p-toluidin über erhitzten Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1006). Bei der Destillation von Formyl-p-toluidin mit starker Salzsäure (A. W. HOFMANN, *A.* **142**, 126). Beim Erhitzen von p-Tolylsenföl mit Kupferpulver (WEITH, *B.* **6**, 421). — *Darst.* Man löst 190 g Kupfersulfat in 1 Liter Wasser, erwärmt fast auf Siedetemperatur und gibt in kleinen Portionen 210 g 96%iges KCN hinzu. Darauf löst man 80 g p-Toluidin in 750 g Wasser und 155 g konz. Salzsäure, fügt 55 g $NaNO_2$, gelöst in 300 g H_2O unter Kühlung hinzu und gießt die Lösung allmählich in die heiße Kupfercyanürcyankaliumlösung; man destilliert das Nitril mit Wasserdampf (HERB, *A.* **258**, 9; vgl. KRÖBER, *B.* **23**, 1030; VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 155). — Nadeln (aus Alkohol). F: 29,5° (KR.), 27—28° (GA., ME.), 28,5° (PA., SP.). $Kp_{761,8}$: 217,8° (PA., SP.); Kp_{760}: 217,6° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1206); Kp: 215°: (VO.; KR.); Kp_{11}: 90,5—91° (v. SCH.). D_{30}^{30}: 0,9805; D_{45}^{45}: 0,9751 (PE.). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 49. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1357. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Magnetische Rotation: PE. — p-Tolunitril wird von Kaliumpersulfat (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2423) oder Ammoniumpersulfat (KA., WO., *B.* **37**, 3221) zu 4.4'-Dicyan-dibenzyl und 4-Cyan-benzoesäure oxydiert; daneben bildet sich ein hochmolekulares Oxysäurenitril (braunes, amorphes, in Soda lösliches Pulver) (KA., WO., *B.* **37**, 3221, 3225). Bei der Oxydation von p-Tolunitril mit $KMnO_4$ erhält man Terephthalamidsäure, neben kleinen Mengen p-Toluylsäure-amid und 4-Cyan-benzoesäure; mit Chromsäure bei 80° bildet sich dagegen vorwiegend p-Toluylsäure, neben geringen Quantitäten p-Toluylsäureamid und Terephthalsäure (KA., WO., *B.* **37**, 3226). Beim Eintragen von Natrium in eine heiße, alkoh. Lösung von p-Tolunitril entstehen Toluol, HCN, p-Tolubenzylamin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und sehr viel p-Toluylsäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* **20**, 1710). p-Tolunitril liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 250° ein Gemisch von p-Tolubenzylamin und Di-p-tolubenzyl-amin, in welchem beide Basen zu etwa gleichen Teilen enthalten sind (FRÉBAULT, *C. r.* **140**, 1037). Zur Reduktion von p-Tolunitril in neutraler Lösung mit dem Magnesiumkupferpaar oder mit DEVARDAscher Legierung vgl. BRUNNER, RAPIN, *C.* **1908** II, 677. Leitet man Chlor in nahezu siedendes p-Tolunitril, bis die Gewichtszunahme 30% beträgt, so erhält man p-Cyan-benzylchlorid (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3208). Beim Eintropfen von 1 Mol.-Gew. Brom in 200° heißes p-Tolunitril bildet sich p-Cyan-benzylbromid (BANSE, *B.* **27**, 2169). p-Tolunitril wird durch Auflösen in rauchender Salpetersäure in 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-nitril übergeführt (BANSE). Liefert beim Erwärmen mit 3%iger H_2O_2-Lösung p-Toluylsäure-amid (KA., WO., *B.* **37**, 3224). Wird durch Kochen mit einer Mischung von 3 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser zu p-Toluylsäure verseift (HERB). Behandelt man p-Tolunitril mit stark rauchender Schwefelsäure unter Kühlung und verreibt das entstandene Prod. mit viel Wasser, so enthält die Lösung N-p-Toluyl-p-tolamidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; erwärmt man die Lösung auf ca. 70°, so entsteht $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$ (KRAFFT, KARSTENS, *B.* **25**, 454). Beim Einleiten der Dämpfe von SO_3 in p-Tolunitril bei 45° entsteht die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C:N \\ \quad N\langle \qquad \rangle SO_2 \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \end{array}$$

(Syst. No. 4629) (EITNER, *B.* **26**, 2837). p-Tolunitril gibt mit konz. Jodwasserstoffsäure p-Toluylsäure-amidjodid (BILTZ, *B.* **25**, 2539). Gibt bei Einw. von H_2S in alkoh. Lösung (PA., SP.) oder bei Behandlung mit Ammoniumsulfid in alkoh. Lösung unter Druck (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **24**, 787) Thio-p-toluylsäure-amid. Mit Acetylchlorid reagiert p-Tolunitril bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von 2-Methyl-4.6-di-p-tolyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3814) (KR., KÖNIG, *B.* **23**, 2387). — $C_8H_7N + CuCl$. Weiße Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 787).

p-Tolunitril-bis-hydrojodid, p-Toluylsäure-amidjodid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN + 2HI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CI_2 \cdot NH_2$ s. S. 488.

p-Tolamidin, p-Tolenylamidin $C_8H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem p-Tolenyliminoäther mit absol.-alkoh. Ammoniak; man zersetzt es mit konz. Kalilauge (GLOCK, *B.* **21**, 2653). Das saure Sulfat bildet sich beim Erwärmen von p-Tolamidin-N-sulfonsäure (S. 491) mit verd. Schwefelsäure (EITNER, *B.* **26**, 2839). Das Hydrochlorid entsteht beim Übergießen von p-tolamidsulfim-N-dithiocarbonsaurem p-Tolamidsulfim $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH \cdot SH):N \cdot CS \cdot SH + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot SH) \cdot NH_2$ (S. 493) mit

Salzsäure (CRAYEN, *B.* 24, 391; vgl. TIEMANN, *B.* 24, 371). — Blättchen (aus Benzol). F: 101—102° (G.). — Das salzsaure Salz liefert bei Behandlung mit KNO_2 und Salpetersäure das p-Tolenyl-amidinsalz der p-Tolenyl-dioxytetrazotsäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NO)\cdot N:N\cdot OH + CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (LOSSEN, *A.* 297, 349). Gibt mit ω.ω-Dibrom-acetophenon N-Phenacal-p-tolamidin (KUNCKELL, BAUER, *B.* 34, 3028). Beim Kochen des Hydrochlorids mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht 2-Methyl-4.6-di-p-tolyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3814) (G.; vgl. PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 185). Beim Versetzen von p-Tolamidin-hydrochlorid mit Phosgen und Natronlauge entsteht 6-Oxo-2.4-di-p-tolyl-1.3.5-triazin-dihydrid (Syst. No. 3881) (P., Die Imidoäther, S. 185). Mit Acetessigester und Natronlauge entsteht 6-Oxo-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin-dihydrid (Syst. No. 3569) (G.). Beim Stehen mit Oxalessigsäureäthylester und Natronlauge entstehen N-[Äthoxalylacetyl]-p-tolamidin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) und 6-Oxo-2-p-tolyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3696) (P., *B.* 25, 1422). — $C_8H_{10}N_2 + HCl + {}^1/_2H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 213° (G.), 212° (C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G.). — $2C_8H_{10}N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen. Schmilzt oberhalb 240°; leicht löslich in Wasser (G.). — $C_8H_{10}N_2 + H_2SO_4$. Blättchen (aus Äther + Alkohol). F: 240—241°; leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (E.). — $C_8H_{10}N_2 + HNO_2$. Nadeln. F: 133°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, KIRSCHNICK, *A.* 265, 167). — $C_8H_{10}N_2 + HNO_3$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 154° (LOSSEN, SCHNEIDER, *A.* 297, 350 Anm.). — $C_8H_{10}N_2 + HNO_3 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 95°; leicht löslich in Wasser (G.). — $2C_8H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 225°; schwer löslich in Wasser (G.).

N.N-Dimethyl-p-tolamidin $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem p-Toliminoäthyläther mit alkoh. Dimethylamin (GLOCK, *B.* 21, 2655). — $C_{10}H_{14}N_2 + HCl$. Prismen.

N.N′-Dimethyl-p-tolamidin $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von salzsaurem p-Toliminoäthyläther in alkoh. Methylamin (GLOCK, *B.* 21, 2654). — $C_{10}H_{14}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 200°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Quadratische Krystalle. F: 95°.

N-Äthyl-p-tolamidin $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von salzsaurem p-Toliminoäthyläther in alkoh. Äthylaminlösung (GLOCK, *B.* 21, 2656; PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 187). — $C_{10}H_{14}N_2 + HCl$. Nadeln. F: 212°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. — $2C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Nadeln. F: 65°.

N-Phenacal-p-tolamidin $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von p-Tolamidin mit ω.ω-Dibrom-acetophenon in Äther (KUNCKELL, BAUER, *B.* 34, 3028). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{14}ON_2 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 111°.

N-[4-Methyl-phenacal]-p-tolamidin, N-p-Tolacal-p-tolamidin $C_{17}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ω.ω-Dibrom-4-methyl-acetophenon und p-Tolamidin (K., B., *B.* 34, 3028). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 240°.

N-Acetyl-p-tolamidin $C_{10}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von 5-p-Tolyl-tetrazol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\langle{N-N \atop NH\cdot N}$ (Syst. No. 4022) mit Essigsäureanhydrid (PINNER, *A.* 298, 9). — Blätter (aus Alkohol + Essigester). F: 108°. Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren. — Bei längerem Erhitzen entsteht 2-Methyl-4.6-di-p-tolyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3814).

N-p-Toluyl-p-tolamidin $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt 10 Tle. p-Tolunitril mit 7 Tln. starker, rauchender Schwefelsäure, verreibt das Produkt mit Wasser und versetzt die filtrierte Lösung mit NH_3 (KRAFFT, KARSTENS, *B.* 25, 454). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

N-[Äthoxalylacetyl]-p-tolamidin $C_{14}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 6-Oxo-2-p-tolyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3696) bei 8tägigem Stehen von p-Tolamidin-hydrochlorid, gelöst in 5 Tln. Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Oxalessigsäureäthylester und 1 Mol.-Gew. 15%iger Natronlauge. Beim Behandeln des ausgeschiedenen Niederschlags mit siedendem Aceton geht nur N-[Äthoxalylacetyl]-p-tolamidin in Lösung (PINNER, *B.* 25, 1422). — Prismen (aus Aceton). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 190°. — Wird durch Natronlauge in 6-Oxo-2-p-tolyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4) übergeführt.

p-Tolamidin-N-sulfonsäure $C_8H_{10}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot SO_3H$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot SO_3H$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen einer Lösung der Verbindung $N \begin{cases} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C:N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot O \end{cases} SO_2$ (Syst. Nr. 4629) in Benzol mit Alkohol und einigen Tropfen Wasser. Man fügt Äther hinzu und läßt 24 Stunden stehen (EITNER, *B.* **26**, 2838). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 250—251°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und CS_2. — Wird durch verd. Schwefelsäure in p-Tolamidin und H_2SO_4 gespalten. — $Ba(C_8H_9O_3N_2S)_2$. Prismen.

p-Toluat des gewöhnlichen d-Carvoxims (vgl. Bd. VII, S. 156) $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 80°; $[\alpha]_D^{15,5}$: + 23,44° (in Chloroform; p = 9,2950) (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 403).

Benzhydroxamsäure-p-toluat, Benz-p-tolhydroxamsäure, O-p-Toluyl-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzhydroxamsäure, p-Toluylsäure-chlorid und Natronlauge (LOSSEN, *A.* **281**, 225). Man sättigt eine Lösung von α- oder β-Benz-p-tolhydroxamsäure-äthyläther in der gerade hinreichenden Menge Benzol unter Kühlung mit HCl und läßt 2 Tage stehen (L.). — Säulen. Monoklin prismatisch (KÜHN, *A.* **281**, 225; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 239). F: 155°. Fast unlöslich in Petroläther, in heißem Wasser sehr wenig löslich, etwas leichter in Äther und Benzol, besonders in der Wärme, besser in Alkohol und $CHCl_3$.

Methyl-benzhydroximsäure-p-toluat, Benz-p-tolhydroxamsäure-methyläther $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$.

α-Form. *B.* Aus benz-p-tolhydroxamsaurem Silber und CH_3I (LOSSEN, *A.* **281**, 249). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Triklin pinakoidal (RINNE, *A.* **281**, 250; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 239). F: 108,5°.

β-Form. *B.* Aus Methyl-antibenzhydroximsäure (S. 309), p-Toluylsäure-chlorid und Natronlauge (L., *A.* **281**, 251). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Triklin pinakoidal (RINNE, *A.* **281**, 251; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 240). F: 65°.

Äthyl-benzhydroximsäure-p-toluat, Benz-p-tolhydroxamsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$.

α-Form. *B.* Aus benz-p-tolhydroxamsaurem Silber und C_2H_5I (LOSSEN, *A.* **281**, 247). Aus Äthyl-synbenzhydroximsäure (S. 312), p-Toluylsäurechlorid und Natronlauge (L.). — Krystalle (aus Äther). Triklin pinakoidal (KÜHN, *A.* **281**, 247; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 240). F: 114,5°.

β-Form. *B.* Aus Äthyl-antibenzhydroximsäure (S. 311) mit p-Toluylsäure-chlorid und Natronlauge (L.). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Monoklin prismatisch (RINNE, *A.* **281**, 249; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 240). F: 70°.

p-Tolhydroxamsäure, N-p-Toluyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH):N\cdot OH$. *B.* Wie bei m-Tolhydroxamsäure (S. 477). Man entfernt beigemengte p-Toluylsäure durch warmen absol. Äther (LOSSEN, *A.* **281**, 176). — Blättchen (aus Alkohol). Rhombisch (KLAUTZSCH, *A.* **281**, 196; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 683). Schmilzt bei 148° unter Zersetzung. Kaum löslich in absol. Äther, löslich in Wasser, namentlich in der Wärme, leicht löslich in Alkohol.

p-Tolhydroxamsäure-methyläther, O-Methyl-N-p-toluyl-hydroxylamin $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der des Äthyläthers (s. u.) (KILP, Dissertation [Königsberg 1897], S. 18). — Krystalle. Monoklin prismatisch (MÜGGE, RÖMER, SOMMERFELDT, *C.* **1899** II, 245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 683). F: 72° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwer in Äther (K.).

p-Tolhydroxamsäure-äthyläther, O-Äthyl-N-p-toluyl-hydroxylamin $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-p-tolhydroximsäure-äthyläther (S. 494) mit HCl (LOSSEN, *A.* **281**, 188). — Säulen oder Tafeln (aus Äther + Petroläther). Rhombisch (KÜHN, *A.* **281**, 190; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 684). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Äther und Benzol, schwer in Petroläther, nicht unlöslich in heißem Wasser.

p-Tolhydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-p-toluyl-hydroxylamin, p-Tolbenzhydroxamsäure $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolhydroxamsäure und Benzoylchlorid durch Erhitzen auf 100° (LOSSEN, *A.* **281**, 226). Beim Zersetzen von β-p-Tolbenzydroxamsäure-äthyläther (S. 494) durch HCl (L.). — F: 156°.

p-Tolhydroxamsäure-p-toluat, p.p-Ditolhydroxamsäure, O.N-Di-p-toluyl-hydroxylamin $C_{16}H_{15}O_3N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)$: $N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluylchlorid auf Hydroxylamin in alkal. Lösung (LOSSEN, *A.* **281**, 223). Aus p-Tolhydroxamsäure, p-Toluylchlorid und Alkalilauge (L.). Aus α- oder β-p.p-Ditolhydroxamsäure-äthyläther durch Behandlung mit HCl in Benzollösung (L.). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (ELICH, *A.* **281**, 224; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 243). F: 167°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther, etwas leichter, namentlich in der Wärme, in Benzol, Chloroform und Alkohol.

p-Tolamidoxim, p-Tolenylamidoxim $C_8H_{10}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Man mischt äquivalente Mengen p-Tolunitril, salzsaures Hydroxylamin und Krystallsoda, alles in möglichst wenig Wasser gelöst, gibt Alkohol hinzu und erhitzt 6 Stdn. in verschlossenen Gefäßen auf 80—90° (SCHUBART, *B.* **19**, 1488). — Blättchen (aus Wasser). F: 145—146°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, in heißem Wasser, Benzol und Ligroin; leicht löslich in Säuren und Alkalien (SCH., *B.* **19**, 1488). p-Tolamidoxim färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an (WERNER, *B.* **41**, 1069). — Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen; bei raschem Erhitzen wird p-Tolunitril regeneriert (SCH., *B.* **19**, 1488). Gibt mit Brom in Eisessiglösung bromwasserstoffsaures 5-Amino-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{<}^{N \cdot O}_{NH}{>}C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ + HBr (Syst. No. 4607) (KRÜMMEL, *B.* **28**, 2229). Überschüssiges Brom liefert das Dibromid dieser Verbindung $C_{16}H_{17}ON_3$ + HBr + Br_2 (K.). — Acetaldehyd reagiert mit p-Tolamidoxim unter Bildung von 5-Methyl-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{<}^{N \cdot O}_{NH}{>}CH \cdot CH_3$ (Syst. No. 4491) (SCH., *B.* **22**, 2437). Durch Kochen von p-Tolamidoxim mit Eisessig wird 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{\leqslant}^{N \cdot O}_{N}{\geqslant}C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 4496) gebildet (SCH., *B.* **22**, 2437). Beim Kochen von p-Tolamidoxim mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid entsteht 5-Methyl-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{\leqslant}^{N \cdot O}_{N}{\geqslant}C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4492) (SCH., *B.* **22**, 2433). Benzoylchlorid gibt mit p-Tolamidoxim das Benzoat $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ (SCH., *B.* **19**, 1489). Durch Zusammenschmelzen von p-Tolamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid erhält man 5-[β-Carboxy-äthyl]-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{\leqslant}^{N \cdot O}_{N}{\geqslant}C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 4589) (SCH., *B.* **22**, 2434). Mit Kaliumcyanat setzt sich p-Tolamidoxim-hydrochlorid zu p-Toluylsäure-ureid-oxim $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ um (SCH., *B.* **22**, 2435). Läßt man 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester auf 2 Mol.-Gew. p-Tolamidoxim in Chloroformlösung einwirken, so bildet sich p-Tolamidoxim-O-carbonsäure-äthylester, während bei direktem Erwärmen von Chlorameisensäure-äthylester mit p-Tolamidoxim die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{<}^{N \cdot O}_{NH}{>}CO$ (Syst. No. 4548) entsteht (SCH., *B.* **22**, 2436). Thiophosgen reagiert mit p-Tolamidoxim in Benzol unter Bildung des Thiocarbonats $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CS \cdot O \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (K.). p-Tolamidoxim gibt beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol p-tolamidsulfim-N-dithiocarbonsaures p-Tolamidsulfim (S. 493) (CRAYEN, *B.* **24**, 390; vgl. TIEMANN, *B.* **24**, 371). Beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali entsteht die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{<}^{N-S}_{NH}{>}CS$ (Syst. No. 4548) (SCH., *B.* **22**, 2441). p-Tolamidoxim kondensiert sich mit Acetessigester zu 5-p-Tolyl-3-acetonyl-1.2.4-oxdiazol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{\leqslant}^{N \cdot O}_{N}{\geqslant}C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (SCH., *B.* **22**, 2438). Durch Behandeln von p-Tolamidoxim mit Benzolsulfonsäurechlorid und Soda in Chloroform und Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser werden p-Tolyl-harnstoff und die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{\leqslant}^{N-O}_{N}{\geqslant}S{<}^{C_6H_5}_{O}$ (?) (s. bei O-Benzolsulfonyl-p-tolamidoxim, Syst. No. 1520) erhalten (PINNOW, *B.* **24**, 4167, 4173; vgl. TIEMANN, *B.* **24**, 4164). Mit Phenylisocyanat liefert p-Tolamidoxim die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1628); analog verläuft die Reaktion mit Phenylsenföl (SCH., *B.* **22**, 2434, 2435). — $C_8H_{10}ON_2$ + HCl. Prismen. F: 186—187° (SCH., *B.* **19**, 1488). — $C_8H_{10}ON_2$ + HBr. F: 192° (K.). — $NaC_8H_9ON_2$. *B.* Durch Versetzen von p-Tolamidoxim mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Fällen mit Äther (SCH., *B.* **19**, 1488). Krystallinische Masse. Sehr hygroskopisch.

p-Toluylsäure-ureid-oxim, p-Tolenylureidoxim $C_9H_{11}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH \cdot OH):N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen

salzsaurem p-Tolamidoxim und KCON (SCHUBART, *B.* **22**, 2435). — Nadeln. F: 170°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

O-Methyl-p-tolamidoxim, p-Tolamidoximmethyläther $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des p-Tolamidoxims durch Kochen mit Methyljodid und Alkohol (SCHUBART, *B.* **19**, 1489) oder durch Erhitzen unter Druck (LOSSEN, *A.* **281**, 283). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin (KÜHN, *A.* **281**, 284). F: 85° (SCH.). Siedet unzersetzt (SCH.). In allen üblichen Solvenzien leicht löslich (SCH.). Wird aus der Lösung in Säuren durch Alkalien gefällt (SCH.).

O-Äthyl-p-tolamidoxim, p-Tolamidoximäthyläther $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des p-Tolamidoxims mit Äthyljodid (SCHUBART, *B.* **19**, 1489). Aus Äthyl-p-tolhydroximsäure-äthyläther mit absol. alkoh. Ammoniak bei 220—230° (LOSSEN, *A.* **281**, 282). — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Äther — Petroläther). Monoklin prismatisch (KLAUTZSCH, *A.* **281**, 282; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 685). F: 64° (SCH.), 61,5° (L.). In allen üblichen Solvenzien leicht löslich (SCH.).

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-p-tolamidoxim, p-Tolamidoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{14}H_{12}O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Zufügen der berechneten Menge Natriumäthylat zur gekühlten Lösung von p-Tolamidoxim und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2691). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 174°. In Alkohol ziemlich schwer löslich.

O-Benzoyl-p-tolamidoxim, p-Tolamidoximbenzoat $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolamidoxim und Benzoylchlorid (SCHUBART, *B.* **19**, 1489). — Krystallinische Fällung (aus Alkohol). F: 173°. — Geht beim Erhitzen in 5-Phenyl-3-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot O \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{matrix}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496) über.

O-Carbäthoxy-p-tolamidoxim, p-Tolamidoxim-O-carbonsäure-äthylester, p-Tolamidoximkohlensäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. p-Tolamidoxim mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester, beide gelöst in $CHCl_3$ (SCHUBART, *B.* **22**, 2436). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Ligroin, schwer in Wasser.

Thiocarbonat des p-Tolamidoxims $C_{17}H_{18}O_2N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CS\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CS\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolamidoxim und Thiophosgen in Benzol (KRÜMMEL, *B.* **28**, 2233). — Pulver. F: 115°. Löslich in Alkohol und Äther. — Beim Auflösen in Kalilauge entsteht die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot O \searrow \\ \searrow NH \nearrow\end{matrix}CS$ (Syst. No. 4548).

p-Tolamidsulfim-N-dithiocarbonsaures p-Tolamidsulfim $C_{17}H_{20}N_4S_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH\cdot SH):N\cdot CS\cdot SH + CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH\cdot SH):NH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot SH)\cdot NH\cdot CS\cdot SH + CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot SH)\cdot NH_2$. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen einer, mit überschüssigem CS_2 versetzten, alkoh. Lösung von p-Tolamidoxim (CRAYEN, *B.* **24**, 390; vgl. TIEMANN, *B.* **24**, 371). — Gelb. Sehr unbeständig (C.). — Liefert beim Übergießen mit Salzsäure p-Tolamidin-hydrochlorid (C.). Beim Erhitzen bildet sich die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot S \searrow \\ \searrow NH \nearrow\end{matrix}CS$ (Syst. No. 4548) (C.).

Äthyl-p-tolhydroximsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot OH$.

a) α-Form, α-Äthyl-p-tolhydroximsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot OH$. *B.* Beim Zerlegen von α-p.p-Ditolhydroxamsäure-äthyläther (S. 494) durch 50%ige Kalilauge (LOSSEN, *A.* **281**, 209). — Krystallbüschel (aus Petroläther). F: 34°. — Das Hydrochlorid, durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung erhalten, zerfällt beim Erhitzen in Äthylchlorid und p-Tolhydroxamsäure (L.).

b) β-Form, β-Äthyl-p-tolhydroximsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot OH$. *B.* Aus α-, β- oder γ-p-Tolbenzhydroxamsäure-äthyläther oder aus β-p.p-Ditolhydroxamsäure-äthyläther und 50%iger Kalilauge (L., *A.* **281**, 209). Aus p-Tolenyliminoäther mit salzsaurem Hydroxylamin (L.). — Tafeln (aus Äther-Petroläther). Triklin pinakoidal (HECHT, KÜHN, *A.* **281**, 211; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 684). F: 103° (L.).

Äthyl-p-tolhydroximsäure-methyläther $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Äthyl-p-tolhydroximsäure (s. o.) durch Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (LOSSEN, *A.* **281**, 218). — Öl.

Äthyl-p-tolhydroximsäure-äthyläther $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Äthyl-p-tolhydroximsäure durch Äthylierung (LOSSEN, *A.* **281**, 218). Aus p-Tolenyläthoximchlorid (s. u.) mit Natriumäthylat (L.). — Öl.

Äthyl-p-tolhydroximsäure-benzoat, p-Tolbenzhydroxamsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) α-Form, α-p-Tolbenzhydroxamsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-tolbenzhydroxamsaurem Silber und Äthyljodid, neben der γ-Form (LOSSEN, *A.* **281**, 252). Aus α-Äthyl-p-tolhydroximsäure (S. 493) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (L.). — Krystalle (aus Äther — Petroläther). Monoklin prismatisch (KLAUTZSCH, *A.* **281**, 252; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 241). F: 62°. — Gibt bei Behandlung mit Kalilauge β-Äthyl-p-tolhydroximsäure.

b) β-Form, β-p-Tolbenzhydroxamsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Äthyl-p-tolhydroximsäure (S. 493) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (LOSSEN, *A.* **281**, 253). — Tafeln (aus Äther — Petroläther). Monoklin prismatisch (KLAUTZSCH, *A.* **281**, 253; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 242). F: 51,5—52°. — Gibt bei Behandlung mit Kalilauge β-Äthyl-p-tolhydroximsäure.

c) γ-Form, γ-p-Tolbenzhydroxamsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Die Existenz dieser Form ist fraglich (LOSSEN, *A.* **281**, 255). *B.* Siehe bei der α-Form. — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 56°. — Gibt mit Kalilauge β-Äthyl-p-tolhydroximsäure.

Äthyl-p-tolhydroximsäure-p-toluat, p.p-Ditolhydroxamsäure-äthyläther $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

a) α-Form, α-p.p-Ditolhydroxamsäureäthyläther $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p.p-ditolhydroxamsaurem Silber mit Äthyljodid (LOSSEN, *A.* **281**, 244). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (KÜHN, *A.* **281**, 245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 243).

b) β-Form, β-p.p-Ditolhydroxamsäureäthyläther $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α- oder β-Äthyl-p-tolhydroximsäure mit p-Toluylchlorid und Natronlauge (LOSSEN, *A.* **281**, 246). — Tafeln (aus Petroläther). Monoklin (KÜHN, *A.* **281**, 246).

Benzoyl-p-tolhydroximsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des p-Tolhydroxamsäure-äthyläthers und Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* **281**, 267). — Dickflüssig. — Zerfällt beim Erhitzen mit 50%iger Kalilauge in p-Tolhydroxamsäure-äthyläther und Benzoesäure.

p-Toluyl-p-tolhydroximsäure-äthyläther $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des p-Tolhydroxamsäure-äthyläthers und p-Toluylchlorid (LOSSEN, *A.* **281**, 267). — Prismen (aus Äther + Petroläther). Rhombisch (KÜHN, *A.* **281**, 268). F: 70,5°. Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther.

p-Tolenylchloridoximäthyläther, p-Tolenyläthoximchlorid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CCl:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. O-Äthyl-p-tolamidoxim mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (SCHUBART, *B.* **22**, 2434). — Gelbes Öl. Siedet gegen 200°. Löslich in Alkohol und Äther.

p-Toluylsäure-hydrazid, p-Toluyl-hydrazin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4.CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus p-Toluylsäureester und Hydrazinhydrat beim Kochen (STOLLÉ, STEVENS, *J. pr.* [2] **69**, 369). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

p-Toluylsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-p-toluylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluylsäure-hydrazid und Benzaldehyd (STOL., STE., *J. pr.* [2] **69**, 371). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 235°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther.

p-Toluylsäure-[2-oxy-benzalhydrazid], Salicylaldehyd-p-toluylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus p-Toluylsäure-hydrazid und Salicylaldehyd (STO., STE., *J. pr.* [2] **69**, 371). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Schwer löslich in Äther und Chloroform, leichter in Eisessig.

N.N'-Di-p-toluyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Durch Erhitzen einer alkoh. Lösung des p-Toluylsäure-hydrazids mit alkoh. Jodlösung (STO., STE., *J. pr.* [2] **69**, 373). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 250°. Löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. — Beim Erhitzen auf 300° entsteht 2.5-Di-p-tolyl-

1.3.4-oxdiazol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\!\!<\!\!\overset{O}{N\cdot N}\!\!>\!\!C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Beim Erhitzen mit Schwefelphosphor im Vakuum auf 300° entsteht das entsprechende Thiodiazolderivat.

p-Toluylsäure-imid-hydrazid bezw. **p-Toluylsäure-amid-hydrazon** $C_8H_{11}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot NH_2$, **p-Tolenylamidrazon**[1]), von PINNER „p-Tolenylhydrazidin" genannt. *B.* Entsteht neben „Di-p-tolenyl-hydrazidin" $C_{16}H_{18}N_4$ (S. 496) und 3.6-Di-p-tolyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid $C_{16}H_{16}N_4$ (Syst. No. 4026) beim Eintragen von 25 g gepulvertem salzsaurem p-Tolenyliminoäthyläther in 16,5 g zerriebenes Hydrazinsulfat und 63 g 33%/oige Kalilauge; man versetzt mit ca. 10 g Alkohol, schüttelt durch, läßt über Nacht stehen, saugt ab und extrahiert das mit Kalilauge versetzte Filtrat mit alkoholhaltigem Äther; aus der mit KOH getrockneten ätherischen Lösung fällt man mit CO_2 das Carbonat aus (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3275; P., *A.* **298**, 1). — Prismen. Schmilzt bei 75—77° unter Aufschäumen (P., C.; P., *A.* **298**, 1). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (P., C.; P., *A.* **298**, 2). — Zieht CO_2 aus der Luft an (P., C.; P., *A.* **298**, 2). Reduziert Goldsalze und Platinsalze, gibt mit Silbersalzen einen Silberspiegel, reduziert alkal. Kupferlösung beim Erwärmen (P., C.; P., *A.* **298**, 2). Beim Versetzen der wäßr. Lösung von p-Tolenylamidrazon mit $NaNO_2$ und HCl entsteht 5-p-Tolyl-tetrazol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}NH-N\\ N=\!=N\end{matrix}$ (Syst. No. 4022) (P., C.; P., *A.* **298**, 8). Salzsaures p-Tolenylamidrazon liefert beim Kochen mit überschüssiger Formaldehydlösung eine Dimethylenverbindung (S. 496) (P., *B.* **30**, 1879; *A.* **298**, 4). Gibt mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung (s. u.) (P., C.; P., *A.* **298**, 3). Beim Kochen von salzsaurem p-Tolenylamidrazon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 3-Methyl-5-p-tolyl-4-acetyl-1.2.4-triazol (P., *B.* **30**, 1878; *A.* **298**, 7). — $C_8H_{11}N_3 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., *A.* **298**, 2). — $C_8H_{11}N_3 + HNO_3$. Prismen (aus Alkohol und Äther). Zersetzt sich bei 106° unter explosionsartigem Aufschäumen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (P. C.; P., *A.* **298**, 2). — $2\,C_8H_{11}N_3 + H_2CO_3$. Prismen. Schmilzt bei 100° unter Aufschäumen; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol (P., C.; P., *A.* **298**, 2). — Pikrat $C_8H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 162°; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol (P., C.; P., *A.* **298**, 2). — Benzoat $C_8H_{11}N_3 + C_7H_6O_2 + H_2O$. *B.* Aus dem Carbonat des Tolenylamidrazons $2\,C_8H_{11}N_3 + H_2CO_3$ und Benzaldehyd bei Zusatz von etwas Natronlauge und schwachem Erwärmen (P., C.; P., *A.* **298**, 3). Prismen. F: 244°.

Benzal-p-tolenylamidrazon $C_{15}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Aufkochen von p-Tolenylamidrazon (s. o.), gelöst in salzsäurehaltigem Wasser, mit Benzaldehyd; man fällt die Lösung mit K_2CO_3 (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3277; P., *A.* **298**, 3). — Blättchen (aus Alkohol). F: 154°. Ziemlich löslich in heißem, weniger in kaltem Alkohol, wenig in Wasser und Äther, sehr leicht in verd. Säuren.

Glyoxalderivat des p-Tolenylamidrazons $C_{18}H_{20}N_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot N\cdot C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei ½-stdg. Kochen einer mit 5 Mol.-Gew. Salzsäure versetzten wäßr. Lösung von salzsaurem p-Tolenylamidrazon $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot NH_2$ mit 1 Mol.-Gew. Glyoxal-natriumdisulfit; man fällt die Lösung durch K_2CO_3 (P., C., *B.* **27**, 3277; P., *A.* **298**, 4). — Gelbe Prismen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 252° nach vorhergehendem Erweichen. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-[α-Imino-4-methyl-benzyl]-N'-benzoyl-hydrazin bezw. **N-[α-Amino-4-methyl-benzal]-N'-benzoyl-hydrazin** $C_{15}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. „Benzoyl-p-tolenyl-hydrazidin." *B.* Beim Schütteln von kohlensaurem p-Tolenylamidrazon $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot NH_2$ (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3279; P., *A.* **298**, 5). — Blätter (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Säuren und in Alkalien. Zerfällt schon beim Erhitzen auf 100° in H_2O und 3-Phenyl-5-p-tolyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) und zeigt daher dessen Schmelzpunkt (170°).

N-[α-Imino-benzyl]-N'-[α-imino-4-methyl-benzyl]-hydrazin bezw. **[α-Amino-benzal]-[α-amino-4-methyl-benzal-]-hydrazin** $C_{15}H_{16}N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. „Benzenyl-p-tolenyl-hydrazidin." *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Tolenylamidrazon $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot NH_2$ (s. o.) mit einem Gemisch aus 1 Mol.-Gew. salzsaurem Benziminoäthyläther, 2 Mol.-Gew. Kalilauge und Alkohol (PINNER, *A.* **298**, 9). — Geht beim Erhitzen in 3-Phenyl-5-p-tolyl-1.2.4-triazol über und zeigt daher dessen Schmelzpunkt (170°).

---

[1]) Vgl. die Fußnote bei Benzamidrazon, S. 328.

N-[α-Imino-4-methyl-benzyl]-N'-p-toluyl-hydrazin bezw. **N-[α-Amino-4-methyl-benzal]-N'-p-toluyl-hydrazin** $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, „p-Toluyl-p-tolenyl-hydrazidin". *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen von „Di-p-tolenyl-hydrazidin", gelöst in 5 Mol.-Gew. ca. 3%iger Salzsäure, mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3283; P., *A.* **298**, 11). Aus kohlensaurem p-Tolenylamidrazon $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot NH_2$ (S. 495) und p-Toluylchlorid + Natronlauge (P., C.; P.). — Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in verd. Säuren. Zerfällt bei 120° in H_2O und 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) und zeigt daher dessen Schmelzpunkt (248°). — $C_{16}H_{17}ON_3 + 2\,HCl$. Prismen (aus Alkohol und Äther). Schmilzt bei 203° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

N.N'-Bis-[α-imino-4-methyl-benzyl]-hydrazin bezw. **Bis-[α-amino-4-methyl-benzal]-hydrazin, symm. Diamino-di-p-tolyl-azimethylen** $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. „Di-p-tolenyl-hydrazidin." *B.* Aus salzsaurem p-Tolenyliminoäther, Hydrazinsulfat und 33%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3280; P., *A.* **298**, 10). Aus p-Tolenylamidrazon $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot NH_2$ (S. 495) und salzsaurem p-Tolenyliminoäther unter Zusatz von Kalilauge (P., C.; P.). — *Darst.* Man zersetzt 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat mit der äquivalenten Menge 30%iger Kalilauge, gibt 1 Mol.-Gew. salzsauren p-Tolenyliminoäther, 1 Mol.-Gew. Kalilauge und ca. 10% Alkohol hinzu, fügt am nächsten Tage noch 1 Mol.-Gew. salzsauren p-Tolenyliminoäther mit der nötigen Menge K_2CO_3 hinzu und läßt einen Tag stehen. Man extrahiert die abgeschiedene Masse mit Aceton, verdunstet die Acetonlösung, löst den Rückstand in kalter 2—3%iger Essigsäure und fällt die möglichst rasch filtrierte Lösung durch K_2CO_3 (P., C.). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Aceton). Schmilzt bei 196°, dabei in 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) übergehend. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Aceton. — Liefert mit 2 oder mehr Mol.-Gew. $NaNO_2$ und verd. Essigsäure p-Tolunitril und 5-p-Tolyl-tetrazol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\langle\begin{smallmatrix}N-N\\ \| \\ NH-N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4022). Mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ + 5 Mol.-Gew. ca. 3%iger Salzsäure entsteht neben wenig 5-p-Tolyl-tetrazol das salzsaure Salz des „p-Toluyl-p-tolenyl-hydrazidins" (s. o.). Mit 4 Mol.-Gew. $NaNO_2$ + 5 Mol.-Gew. verd. Salzsäure entsteht die Verbindung $C_{16}H_{17}O_2N_4Cl$ (s. u.). Wird durch Säuren leicht in NH_3 und 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-triazol zerlegt. Beständig gegen Kalilauge. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das N-Acetylderivat des 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-triazols, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat das Diacetylderivat des Di-p-tolenyl-hydrazidins (s. u.). — $C_{16}H_{18}N_4 + 2\,HCl$. Nadelsterne (aus Alkohol + Äther). Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{16}H_{18}N_4 + 2\,HNO_3$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 123°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{18}N_4 + 2HCl + 2\,AuCl_3$. Ziegelrote, mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 154—155° unter Aufschäumen. Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{16}H_{18}N_4 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{20}H_{22}O_2N_4 = C_{16}H_{16}N_4(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1 Tl. „Di-p-tolenyl-hydrazidin" mit 15 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. entwässertem Natriumacetat (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3282). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 170° und schmilzt bei 185°. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{16}H_{17}O_2N_4Cl$. *B.* Entsteht aus 1 Mol.-Gew. „Di-p-tolenyl-hydrazidin", gelöst in 5 Mol.-Gew. verd. Salzsäure und 4 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3283; P., *A.* **298**, 12). — Prismen. Schmilzt unter Verpuffung bei 119°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Wasser salpetrige Säure und „p-Toluyl-p-tolenyl-hydrazidin".

Dimethylen-p-tolenylamidrazon $C_{10}H_{11}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(N:CH_2):N\cdot N:CH_2$. *B.* Bei 10—15 Minuten langem Kochen einer Lösung von salzsaurem p-Tolenylamidrazon (s. o.) mit stark überschüssigem Formaldehyd (PINNER, *B.* **30**, 1879; *A.* **298**, 4). — Nadeln. F: 193°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

p-Tolenyldioxytetrazotsäure $C_8H_8O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NO)\cdot N:N\cdot OH$. *B.* Das p-Tolenylamidin-salz (S. 497) entsteht, wenn man 20 g salzsaures p-Tolenylamidin, gelöst in 100 ccm Wasser, mit 80 ccm Kaliumnitritlösung, die in 1 ccm 1 g Nitrit enthält, versetzt, dann 20 ccm Salpetersäure (D: 1,2) hinzutropft und auf 60° erwärmt; aus dem p-Tolenylamidinsalz gewinnt man durch die berechnete Menge alkoh. Kali das Kaliumsalz (LOSSEN, *A.* **297**, 349, 351). — Das Kaliumsalz gibt bei der Behandlung mit Natriumamalgam p-Tolenyloxytetrazotsäure (S. 497) (LOSSEN, SCHNEIDER, *A.* **298**, 67); gelegentlich wurde einmal beim Ansäuern der mit Natriumamalgam behandelten Lösung des Kaliumsalzes die Verbindung

$C_8H_9ON_3$ (s. u.) neben p-Tolunitril erhalten (L., SCH.). Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit der zur Bindung des Kaliums nötigen Menge n-Salzsäure, so entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, der nach dem Waschen mit Alkohol und Äther von selbst explodiert und sich bei Behandlung mit Chloroform oder, wenn man kleine Mengen im Dunkeln liegen läßt, unter Bildung von p-Tolunitril, etwas p-Toluylsäure und p-tolenyldioxytetrazotsaurem p-Tolenylamidin zersetzt (LOSSEN, HESS, *A*. **297**, 357, 361). Letzteres Salz entsteht ferner, wenn man zu der mit Salzsäure versetzten Lösung des Kaliumsalzes nach reichlicher Ausscheidung des Niederschlags Ammoniak gibt; wird aber der durch Salzsäure bewirkte Niederschlag nach dem Abfiltrieren mit NH_3 gerieben, so resultiert Rubamidid $C_8H_9ON_3$ (s. u.) (L., H., *A*. **297**, 362). $FeCl_3$ bewirkt in der Lösung des Kaliumsalzes einen schokoladebraunen Niederschlag, der sich in Äther mit tiefbraunroter Farbe löst (L., *A*. **297**, 353). — $NH_4C_8H_7O_2N_4$. Nadeln. Verpufft bei 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). — $KC_8H_7O_2N_4 + H_2O$. Spieße oder Blätter (aus Wasser). Sehr explosiv. Die kalt gesättigte wäßr. Lösung enthält ca. 2,4% Salz; löslich in warmem Alkohol, nicht in Äther (L.). — p-Tolenylamidin-salz $C_8H_8O_2N_4 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. Blättchen (aus Wasser), Würfel oder Prismen (aus Alkohol). Verpufft gegen 195—198°. Unlöslich in Äther und Benzol, kaum löslich in kaltem Wasser und Alkohol (L.).

Rubamidid $C_8H_9ON_3$. *B*. Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung des p-tolenyldioxytetrazotsaurem Kaliums mit der zur Bindung des Kaliums nötigen Menge n-Salzsäure, schüttelt 5 Minuten lang und zerreibt den abfiltrierten Niederschlag mit NH_3 (LOSSEN, *A*. **297**, 354; L., HESS, *A*. **297**, 362). — Rot, amorph. Explodiert gegen 60—65°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol mit roter Farbe. — Beim Erwärmen mit Wasser auf 60° bis 70° entstehen p-Tolunitril, Stickstoff und etwas p-tolenyldioxytetrazotsaures p-Tolenylamidin.

Verbindung $C_8H_9ON_3$. *B*. Wurde nur einmal erhalten durch Reduktion von p-tolenyldioxytetrazotsaurem Kalium mit Natriumamalgam und Ansäuern der erhaltenen Lösung mit Salzsäure (LOSSEN, SCHNEIDER, *A*. **298**, 73). — Krystallisiert mit 1 H_2O. Schmilzt bei 154° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — $AgC_8H_8ON_3$. Niederschlag. Etwas löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — $Ca(C_8H_8ON_3)_2 + 3\,H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

p-Tolenyloxytetrazotsäure $C_8H_8ON_4$. *B*. Bei 12-stdg. Behandeln von p-tolenyldioxytetrazotsaurem Kalium in wäßr. Lösung mit 10%igem Natriumamalgam (LOSSEN, SCHNEIDER, *A*. **298**, 67). — Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 172° unter Zersetzung. Läßt sich bei 120° im CO_2-Strom wasserfrei erhalten. Das Hydrat ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol. — Verpufft in der Hitze unter Bildung von p-Tolunitril. — Konz. Salpetersäure erzeugt schon in der Kälte p-Toluylsäure. Salpetersäure (D: 1,105) liefert bei 40—50° p-Tolunitril und p-Toluylsäure. Auch bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170—180° sowie beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° wird p-Toluylsäure gebildet. — $NaC_8H_7ON_4 + 1^1/_2\,H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $KC_8H_7ON_4$ (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $Cu(C_8H_7ON_4)_2$. Grüne Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Äther. — $AgC_8H_7ON_4$. Niederschlag. — $Ca(C_8H_7ON_4)_2 + 3\,H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_8H_7ON_4)_2 + 3\,H_2O$. Krystalle (aus Wasser). — $Co(C_8H_7ON_4)_2 + 2\,H_2O$. Rote Krystalle (aus Wasser).

p-Tolenyloxytetrazotsäure-methyläther $C_9H_{10}ON_4$. *B*. Aus dem Silbersalz der p-Tolenyloxytetrazotsäure und CH_3I in Äther, neben einer bei 140° schmelzenden stickstoffhaltigen Verbindung (LOSSEN, SCHNEIDER, *A*. **298**, 78). — Krystalle. F: 44°.

p-Tolenyloxytetrazotsäure-äthyläther $C_{10}H_{12}ON_4$. *B*. Aus dem Silbersalz der p-Tolenyloxytetrazotsäure mit Äthyljodid in Äther (L., SCH., *A*. **298**, 77). — Flüssigkeit. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° p-Tolunitril und p-Toluylsäure neben Salmiak.

Substitutionsprodukte der p-Toluylsäure.

3-Fluor-4-methyl-benzoesäure, 3-Fluor-p-toluylsäure $C_8H_7O_2F = CH_3 \cdot C_6H_3F \cdot CO_2H$. *B*. Aus 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Überführung der Aminosäure in die Diazoaminoverbindung und Behandlung derselben mit konz. Fluorwasserstoffsäure (PATERNÒ, OLIVERI, *G*. **12**, 93). — Schuppen (aus wäßr. Alkohol). F: 160—161°.

2-Chlor-4-methyl-benzoesäure, 2-Chlor-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B*. Entsteht beim Kochen von 1 Tl. 3-Chlor-cymol mit 15 Tln. Salpetersäure (D: 1,24 bis 1,29) (FILETI, CROSA, *G*. **16**, 290). Das Nitril entsteht aus dem 3-Chlor-4-amino-toluol

durch Diazotierung in Salzsäure und Behandlung der Diazoniumchloridlösung mit Kupfercyanür; man verseift das Nitril durch längeres Kochen mit Kalilauge (CLAUS, DAVIDSEN, *J. pr.* [2] **39**, 491). — Nadeln. F: 155—155,5° (CL., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und in heißem Benzol (CL., D.). — $NaC_8H_6O_2Cl + H_2O$. Krusten (CL., D.). — $AgC_8H_6O_2Cl$. Blättchen (aus heißem Wasser) (CL., D.). — $Ca(C_8H_6O_2Cl)_2 + 2 H_2O$. Prismen (CL., D.). — $Ba(C_8H_6O_2Cl)_2 + 5 H_2O$. Säulenförmige Nadeln. Leicht löslich in Wasser (CL., D.).

Amid $C_8H_8ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch 1—2-stdg. Kochen mit Kalilauge (CL., D., *J. pr.* [2] **39**, 492). — Säulenförmige Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

Nitril $C_8H_6NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure. — Blättchen oder flache Nadeln (aus Alkohol). F: 61—62°; sublimiert leicht; mit Wasserdampf flüchtig; in Wasser unlöslich (CL., D., *J. pr.* [2] **39**, 491).

3-Chlor-4-methyl-benzoesäure, 3-Chlor-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Chlor-cymol mit verd. Salpetersäure (D: 1,24) (VONGERICHTEN, *B.* **10**, 1249; **11**, 365; vgl. FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* **6**, 1090). Das Nitril entsteht aus 2-Chlor-4-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen Chlor nach dem SANDMEYERschen Verfahren; man verseift das Nitril durch längeres Kochen mit Kalilauge (CLAUS, DAVIDSEN, *J. pr.* [2] **39**, 497). — Blätter. F: 194—196° (korr. 199—201°) (V., *B.* **11**, 366), 199° (C., D.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (V., *B.* **10**, 1250). — Gibt beim Schmelzen mit Kali 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1072) (V., *B.* **10**, 1250; **11**, 368). — $KC_8H_6O_2Cl$. Säulen. In Wasser leicht löslich (C., BÖCHER, *A.* **265**, 363). — $Ca(C_8H_6O_2Cl)_2 + 3 H_2O$. Krystalldrusen (V., *B.* **10**, 1250). — $Ba(C_8H_6O_2Cl)_2 + 4 H_2O$. Nadeln (V., *B.* **10**, 1245).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 149—150° (CLAUS, DAVIDSEN, *J. pr.* [2] **39**, 498).

Amid $C_8H_8ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril durch ca. 1-stdg. Kochen mit Kalilauge (CL., D., *J. pr.* [2] **39**, 497). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). In heißem Alkohol leicht löslich.

Nitril $C_8H_6NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$. *B.* Siehe im Artikel 3-Chlor-4-methyl-benzoesäure. — Säulchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 48—48,5° (CL., D., *J. pr.* [2] **39**, 497).

4-Chlormethyl-benzoesäure, 4¹-Chlor-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Einleiten von Chlor in nahezu siedendes p-Tolunitril, bis das Gewicht desselben um 30% zugenommen hat. Man läßt das Nitril 12 Stunden im Dunkeln mit der 8-fachen Menge konz. Schwefelsäure stehen und verseift das entstandene Amid durch $1^1/_4$stdg. Kochen mit der 25-fachen Gewichtsmenge offizineller Salzsäure (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3208). — Nadeln (aus Alkohol), Säulen (aus Wasser). F: 199°. Leicht löslich in heißem Alkohol, reichlich in heißem Wasser und in Äther. — Gibt beim Kochen mit den berechneten Mengen Kalilauge und KCN in verd. Alkohol 4-Cyanmethyl-benzoesäure.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlormethyl-benzoesäure mit absol. Alkohol + HCl (EINHORN, PAPASTAVROS, *A.* **310**, 205). — Flüssigkeit. Siedet zwischen 260° und 280°.

Amid $C_8H_8ONCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Siehe im Artikel 4-Chlormethyl-benzoesäure. — Blättchen (aus Alkohol). F: 173°; löst sich in 5 Tln. Alkohol, in heißem Wasser, Äther, Chloroform und Benzol (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3211).

Nitril, 4-Cyan-benzylchlorid, p-Cyan-benzylchlorid $C_8H_6NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Siehe im Artikel 4-Chlormethyl-benzoesäure. — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (FOCK, *B.* **22**, 3208). F: 79,5°; Kp_{756}: 263° (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3208). — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Dibenzyläther-dicarbonsäure-(4.4') $O(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ (Syst. No. 1072) (GÜNTHER, *B.* **23**, 1061), beim Kochen mit verd. Pottaschelösung p-Cyan-benzylalkohol (BANSE, *B.* **27**, 2170). p-Cyan-benzylchlorid liefert beim Kochen mit KCN in Alkohol p-Cyan-benzylcyanid (M.). Gibt beim Erhitzen mit Phthalimidkalium N-[p-Cyan-benzyl]-phthalimid (G.).

2.5-Dichlor-4-methyl-benzoesäure, 2.5-Dichlor-p-toluylsäure $C_8H_6O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-amino-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* **265**, 346). Analog aus 5-Chlor-2-amino-4-methyl-benzoesäure (CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 359). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°; leicht löslich in Alkohol (C., D.). — $Ba(C_8H_5O_2Cl_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (C., D.).

3.5-Dichlor-4-methyl-benzoesäure, 3.5-Dichlor-p-toluylsäure $C_8H_6O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NO_2

gegen Cl (CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 361). Aus 3.5-Diamino-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (CLAUS, BEYSEN, *A.* **266**, 239). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188° (C., Bö.). Sublimierbar (C., Bö.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr mäßig in kochendem Wasser (C., BE.). — $Ba(C_8H_5O_2Cl_2)_2 + 4H_2O$. Nädelchen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (C., BE.).

4-Dichlormethyl-benzonitril, $4^1.4^1$-Dichlor-p-tolunitril, 4-Cyan-benzalchlorid, p-Cyan-benzalchlorid $C_8H_5NCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Man chloriert p-Cyan-benzylchlorid in der Hitze, bis die Gewichtszunahme 30% beträgt (REINGLASS, *B.* **24**, 2417). — Flüssig. Kp_{770}: 273—276°.

2.3.5.6 - Tetrachlor - 4 - methyl - benzoesäure, eso - Tetrachlor - p - toluylsäure $C_8H_4O_2Cl_4 = CH_3 \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 2 g eso-Tetrachlor-p-xylol mit 2 g $KMnO_4$ und 40 ccm Salpetersäure (D: 1,2) auf 180° (RUPP, *B.* **29**, 1628). — Nadeln. F: 212°. — Gibt beim Erwärmen mit alkal. Permanganatlösung Tetrachlorterephthalsäure.

2-Brom-4-methyl-benzoesäure, 2-Brom-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 3-Brom-4-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es mit Kalilauge (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] **39**, 486). — Nadeln. F: 140°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $NaC_8H_6O_2Br + 3H_2O$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $KC_8H_6O_2Br + 4H_2O$. Warzen. In Wasser sehr leicht löslich. — $Ca(C_8H_6O_2Br)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_8H_6O_2Br)_2 + 6H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_8H_6OClBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COCl$. Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 120° (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] **39**, 487).

Amid $C_8H_8ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-benzoesäurechlorid mit Ammoniakgas in äther. Lösung (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] **39**, 487). — Sublimiert in Nadeln. F: 137°.

Nitril $C_8H_6NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 2-Brom-4-methyl-benzoesäure. — Nadeln. F: 47°; mit Wasserdämpfen flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, so gut wie unlöslich in Wasser (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] **39**, 486).

3-Brom-4-methyl-benzoesäure, 3-Brom-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Brom-cymol mit Chromsäuregemisch (LANDOLPH, *B.* **5**, 268), von eso-Brom-p-xylol mit CrO_3 in Eisessig (JANNASCH, DIECKMANN, *A.* **171**, 83), von 2-Brom-1-methyl-4-äthyl-benzol mit Chromsäuregemisch (MORSE, REMSEN, *B.* **11**, 225). Bei 12-stdg. Stehen von trockner p-Toluylsäure mit überschüssigem trocknem Brom in der Kälte (BRÜCKNER, *B.* **9**, 407). Das Nitril entsteht aus 2-Brom-4-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es mit Kalilauge (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] **39**, 487). — Nadeln (aus kochendem Wasser). F: 203,5—204° (J., D.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Äther (J., D.). Sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf (L.). — Gibt bei Behandlung mit Natriumamalgam p-Toluylsäure (L.). Liefert beim Schmelzen mit KOH 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure (VONGERICHTEN, *B.* **11**, 368). — $Ca(C_8H_6O_2Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich (L.). — $Ba(C_8H_6O_2Br)_2 + 4H_2O$. Haarfeine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, bedeutend leichter in kochendem Wasser (J., D.).

Nitril $C_8H_6NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 44° (CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] **39**, 488).

4-Brommethyl-benzonitril, 4^1-Brom-p-tolunitril, 4-Cyan-benzylbromid, p-Cyan-benzylbromid $C_8H_6NBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in auf 200° erhitztes p-Tolunitril (BANSE, *B.* **27**, 2169). — Heftig riechende Prismen (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Äther, Benzol und $CHCl_3$, schwerer in Alkohol.

6 - Chlor - 3 - brom - 4 - methyl - benzoesäure, 6 - Chlor - 3 - brom - p - toluylsäure $C_8H_6O_2ClBr = CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-2-brom-1-methyl-4-isopropyl-benzol beim Erhitzen mit Salpetersäure (1 Tl. konz. Säure, 2 Tle. Wasser) (PLANCHER, *G.* **23** II, 73). Aus 6-Chlor-3-amino-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* **265**, 347). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193° (C., D.), 187—188° (P.). Leicht löslich in Alkohol (C., D.), schwer in Benzol und Benzin (P.). — $Ba(C_8H_5O_2ClBr)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (C., D.).

x-Chlor-x-brom-4-methyl-benzoesäure, x-Chlor-x-brom-p-toluylsäure. $C_8H_6O_2ClBr = CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 5 g 5-Chlor-2-brom-1.4-dimethyl-benzol (?) (Bd. V, S. 385) mit 11,4 g CrO_3 in eisessigsaurer Lösung (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] **39**, 409). — Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in kochendem Wasser.

2.3-Dibrom-4-methyl-benzoesäure, 2.3-Dibrom-p-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 375). — Nadeln. Nicht rein erhalten.

2.5-Dibrom-4-methyl-benzoesäure, 2.5-Dibrom-p-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Dibrom-p-xylol mit CrO_3 und Eisessig (SCHULTZ, *B.* **18**, 1762). Aus der 6-Brom-3-amino-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (FILETI, CROSA, *G.* **18**, 308). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (SCH.), 199° (CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 374), 200—201° (F., CR.). Löslich in Alkohol und Äther, wenig in Chloroform, sehr wenig in Benzin (F., CR.) und in heißem Wasser (SCH.). — Wird von $KMnO_4$ in 2.5-Dibrom-terephthalsäure übergeführt (SCH.). — $NaC_8H_5O_2Br_2 + 7H_2O$. Tafeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich (CL., H.). — $Ca(C_8H_5O_2Br_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 20° in etwa 100 Tln. Wasser (SCH.). — $Ba(C_8H_5O_2Br_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 20° in 77 Tln. und bei 100° in ca. 31 Tln. Wasser (SCH.).

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + HCl (SCHULTZ, *B.* **18**, 1762). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49°. Kp: ca. 310°.

Chlorid $C_8H_5OClBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot COCl$. Nadeln. F: 60° (CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 374).

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure, 2.6-Dibrom-p-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 3.5-Dibrom-4-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen CN; man führt es durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure in das Amid über und verseift dieses durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 240° (CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 377). — Nadeln. F: 182°. Sublimierbar, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

Amid $C_8H_7ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Wasser). F: 148°; leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 378).

Nitril $C_8H_5NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure. — Nadeln. F: 156°; sublimierbar; mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (CL., H., *A.* **265**, 377).

3.5-Dibrom-4-methyl-benzoesäure, 3.5-Dibrom-p-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 2.6-Dibrom-4-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es durch 3—4-stdg. Kochen mit Alkalilauge (CLAUS, SEIBERT, *A.* **265**, 378). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235—236°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — $NaC_8H_5O_2Br_2 + H_2O$. Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich. — $KC_8H_5O_2Br_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. In Wasser und Alkohol löslich.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + HCl (CL., S., *A.* **265**, 380). — Nadeln. F: 79—80°.

Chlorid $C_8H_5OClBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot COCl$. Nadeln (aus Äther). F: 80° (CL., S., *A.* **265**, 380).

Amid $C_8H_7ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit NH_3 (CL., S., *A.* **265**, 380). — Nädelchen (aus Äther). F: 117°.

Nitril $C_8H_5NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 3.5-Dibrom-4-methyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 49°; mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ und heißem Wasser (C., S., *A.* **265**, 379).

2-Jod-4-methyl-benzoesäure, 2-Jod-p-toluylsäure $C_8H_7O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-4-methyl-benzoesäure durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Zersetzen der Diazoniumlösung mit 2 Mol.-Gew. KI (KLÖPPEL, *B.* **26**, 1737). — Nädelchen (aus Wasser). F: 127°. In Chloroform sehr leicht löslich. — Liefert, in $CHCl_3$ gelöst, mit Chlor ein Dichlorid, aus welchem Natronlauge 2-Jodoso-4-methyl-benzoesäure abscheidet.

2-Jodoso-4-methyl-benzoesäure, 2-Jodoso-p-toluylsäure $C_8H_7O_3I = CH_3 \cdot C_6H_3(IO) \cdot CO_2H$. *B.* Man leitet in die Chloroformlösung der 2-Jod-4-methyl-benzoesäure Chlor ein, verdunstet die Lösung und läßt das abgeschiedene Dichlorid längere Zeit mit Natronlauge stehen (KLÖPPEL, *B.* **26**, 1737). — Schmilzt, aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert, bei 186° (Zers.), aus viel Wasser umkrystallisiert, bei 167—169° (Zers.). Bei ca. 120° tritt schon geringes Erweichen ein. — Scheidet aus KI Jod ab. — $NaC_8H_6O_3I$ (bei 100°). Lamellen. — $AgC_8H_6O_3I$. Niederschlag.

3-Jod-4-methyl-benzoesäure, 3-Jod-p-toluylsäure $C_8H_7O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-4-methyl-benzoesäure durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Zersetzen der Diazoniumlösung mit 2 Mol.-Gew. KI (KLÖPPEL, *B.* **26**, 1734). — Prismen (aus Wasser). F: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Eintragen in 5 Tle. rote rauchende Salpetersäure 2 isomere 3-Jod-x-nitro-4-methyl-benzoesäuren, beim Kochen mit 20 Tln. roter rauchender Salpetersäure 3-Jodoso-x-nitro-4-methyl-benzoesäure. Gibt mit Chlor in Chloroformlösung ein Jodidchlorid (s. u.).

2-Methyl-5-carboxy-phenyljodidchlorid $C_8H_7O_2Cl_2I = CH_3 \cdot C_6H_3(ICl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Jod-4-methyl-benzoesäure in $CHCl_3$ (KLÖPPEL, *B.* **26**, 1735). — Gelblicher Niederschlag. F: 193—195°. — Beim Behandeln mit Natronlauge entstehen 3-Jod-4-methyl-benzoesäure, NaClO und NaCl.

4-Jodmethyl-benzonitril, 4¹-Jod-p-tolunitril, 4-Cyan-benzyljodid, p-Cyan-benzyljodid $C_8H_6NI = CH_2I \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus p-Cyan-benzylchlorid und KI in Alkohol (FREUND, REITZ, *B.* **39**, 2235). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

2-Nitro-4-methyl-benzoesäure, 2-Nitro-p-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* In kleiner Menge beim Behandeln von eso-Nitro-p-xylol mit Kaliumferricyanid und Kalilauge (NOYES, *Am.* **10**, 474). Das Nitril entsteht aus 3-Nitro-4-amino-toluol durch Diazotieren in verd. Salzsäure und Eingießen der Diazoniumchloridlösung in heiße Kaliumcuprocyanidlösung (LEUCKART, *B.* **19**, 175; NO., v. NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 4); man verseift das Nitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf höhere Temp. (NO.; v. NI., ROŻAŃSKI, *B.* **21**, 1993) oder am besten durch 3—4-stündiges Kochen mit der 5—6-fachen Menge 50%iger Schwefelsäure (CLAUS, JOACHIM, *A.* **266**, 210). — Nadeln (aus Wasser), Säulen (aus siedendem verd. Alkohol oder aus Benzol). Monoklin prismatisch (HAUSHOFFER, *B.* **21**, 1994; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 679). F: 161° (v. NI., R.), 164—165° (korr.) (NO.). Sublimierbar (v. NI., R.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, in siedendem Äther, Chloroform und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol (v. NI., R.). — Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure führt zu 2-Amino-4-methyl-benzoesäure (v. NI., R.; NO.). Salpeterschwefelsäure erzeugt in der Wärme 2.3- und 2.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (R., *B.* **22**, 2675; C., J.). — $NaC_8H_6O_4N + 6H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (C., J.). — $KC_8H_6O_4N + 6H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (C., J.). — $Cu(C_8H_6O_4N)_2 + H_2O$. Bläulichgrüne Täfelchen (aus siedendem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol (v. NI., R.). — $AgC_8H_6O_4N$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol (v. NI., R.). — $Ca(C_8H_6O_4N)_2$. Prismen. In Wasser schwerer löslich als das Bariumsalz (v. NI., R.). — $Ca(C_8H_6O_4N)_2 + 2H_2O$. In Wasser schwerer löslich als das Bariumsalz. Etwa gleich löslich in kaltem und heißem Wasser (NO.). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Äußerst leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol (v. NI., R.). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 5H_2O$ (NO.).

Chlorid $C_8H_6O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. Nadeln (aus Äther). F: 157° (CLAUS, JOACHIM, *A.* **266**, 210).

Amid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit Ammoniak (CLAUS, JOACHIM, *A.* **266**, 210). Aus dem Nitril durch Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge (v. NIEMENTOWSKI, ROŻAŃSKI, *B.* **21**, 1996). Entsteht neben wenig 2-Nitro-4-methyl-benzamidoxim aus dem Nitril mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat in absol. Alkohol bei ca. 105° (WEISE, *B.* **22**, 2430). — Haarfeine Nadeln (aus Benzol oder Ligroin); Säulen (aus Wasser oder Alkohol). F: 153° (v. NI., R.), 152° (W.). Leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (W.).

Nitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 2-Nitro-4-methyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Wasser). F: 101° (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 5), 100° (NOYES, *Am.* **10**, 477), 99—100° (LEUCKART, *B.* **19**, 175), 99° (WEISE, *B.* **22**, 2429). Destilliert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (W.). — Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat

in absol. Alkohol bei ca. 105° vorwiegend das Amid und wenig 2-Nitro-4-methyl-benzamidoxim (W.). Läßt sich durch Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht in den entsprechenden Iminoäther überführen (PINNER, *B.* **23**, 2919).

Amidoxim $C_8H_9O_3N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben viel 2-Nitro-4-methyl-benzoesäure-amid bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen einer Lösung des Nitrils (S. 501) in absol. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat (WEISE, *B.* **22**, 2431). — Gelbe Nadeln. F: 161°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser und in Alkohol, schwerer in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin. Löst sich in Säuren und Alkalien. — Reduziert Silberlösung. — $C_8H_9O_3N_3 + HCl$. Krystallinische Masse.

3-Nitro-4-methyl-benzoesäure, 3-Nitro-p-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Cymol mit höchst konzentrierter Salpetersäure (NOAD, *A.* **63**, 297; vgl. FITTICA, *A.* **172**, 309). Aus p-Toluylsäure beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, RAMSAY, *A.* **168**, 251), beim Eintragen in rote rauchende Salpetersäure (KLÖPPEL, *B.* **26**, 1733), beim Behandeln mit absoluter Salpetersäure bei 0° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 158). Das Nitril entsteht beim Eintragen von 2 g p-Tolunitril in 10 ccm entrötete rauchende Salpetersäure unter Kühlung (BANSE, *B.* **27**, 2161) oder beim Eintragen von 25 g p-Tolunitril in eine Lösung von 30 g HNO_3 in 500 ccm konz. Schwefelsäure (HILPERT, *Am.* **40**, 173); man verseift es durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° im Druckrohr (B.). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin (AHRENS, *Z.* **1869**, 104). F: 189—190° (FITTICA, *A.* **172**, 309), 190° (A.), 188,5—189° (v. SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol (FITTICA, *A.* **172**, 309). — Gibt bei der Elektrolyse der Lösung in konz. Schwefelsäure 2-Oxy-5-amino-4-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1911) (GATTERMANN, *B.* **26**, 1851). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (A.) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (K.) 3-Amino-4-methyl-benzoesäure. Die Reduktion mit Natriumamalgam führt zu Azotoluylsäure (Syst. No. 2139) (FITTICA, *B.* **7**, 1359). — $Cu(C_8H_6O_4N)_2 + 4H_2O$. Blaue Nadeln (NOYES, *Am.* **10**, 483). — $AgC_8H_6O_4N$. Federartige Krystalle (aus Wasser). In Alkohol schwer löslich (NOAD). — $Ca(C_8H_6O_4N)_2 + 3H_2O$. Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser (A.). — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (A.). — $HO\cdot Pb\cdot C_8H_6O_4N$. Käsiger Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln (A.).

Methylester $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure mit Methylalkohol + HCl (NOAD, *A.* **63**, 302). Aus p-Toluylsäure-methylester durch absol. Salpetersäure (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 158). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 49° (v. SCH.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure mit Alkohol + HCl (NOAD, *A.* **63**, 301). — Hellgelbe Krystalle. — Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 140—160° 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4) (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2295).

Mono-[3-nitro-4-methyl-benzoyl]-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{16}H_{19}O_9N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mono-p-toluyl-[d-weinsäure]-diäthylester durch Nitrierung in der Kälte (FRANKLAND, HEATHCOTE, GREEN, *Soc.* **83**, 172). — Nadeln. F: 104—105°. $[\alpha]_D^{20}$: + 7,02° (in Alkohol; p = 2,6261), + 19,85° (in Äthylacetat; p = 8,9295), + 16,74° (in Chloroform; p = 7,6555), — 10,86° (in Benzol; p = 3,8838), — 20,51° (in Pyridin; p = 7,0502).

3-Nitro-4-methyl-benzamid, 3-Nitro-p-toluylsäure-amid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure durch Einw. von PCl_5 und Behandlung des erhaltenen Chlorids mit konz. Ammoniak (FILETI, CAIROLA, *G.* **22** II, 392). Aus p-Toluylsäure-amid durch absol. Salpetersäure bei 0° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 158). — Nadeln (aus Wasser). F: 166—166,5° (v. SCH.), 165—166° (F., C.). In Benzol schwer löslich (v. SCH.).

3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-methylamid, 3-Nitro-p-toluylsäure-methylamid $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylsäure-methylamid durch absol. Salpetersäure bei 0° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 159). — F: 149°. In Alkohol, Benzol und heißem Wasser leicht löslich.

3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-dimethylamid, 3-Nitro-p-toluylsäure-dimethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluylsäure-dimethylamid durch absol. Salpetersäure (VAN SCH., *R.* **20**, 159). — Krystalle. F: 49°.

3-Nitro-4-methyl-benziminomethyläther, 3-Nitro-p-toliminomethyläther $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von HCl auf eine 1,1 Mol.-Gew. Methylalkohol enthaltende Lösung von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril in Chloroform

(HILPERT, *Am.* **40**, 173). — Weiße Krystalle. F: 60—61°. — $C_9H_{10}O_3N_2$ + HCl. Weiße Krystallmasse.

N-Chlor-3-nitro-4-methyl-benziminomethyläther, N-Chlor-3-nitro-p-tolimino-methyläther $C_9H_9O_3N_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C(:NCl) \cdot O \cdot CH_3$ und $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C(:ClN) \cdot O \cdot CH_3$.

a) α-Form $C_9H_9O_3N_2Cl$. *B.* Durch Einw. von HClO auf 3-Nitro-4-methyl-benziminomethyläther, neben der β-Form (HILPERT, *Am.* **40**, 173; vgl. STIEGLITZ, *Am.* **40**, 38). — Platten. F: 84—85°. Ist schwerer löslich in Chloroform und Ligroin als die β-Form. — Gibt bei der Einw. von Chlor bei 90° die β-Form.

b) β-Form $C_9H_9O_3N_2Cl$. *B.* Siehe die α-Form. — Nadeln. F: 71° (HI., *Am.* **40**, 173; vgl. ST., *Am.* **40**, 38).

3-Nitro-4-methyl-benzonitril, 3-Nitro-p-tolunitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure. — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 107° (NOYES, *Am.* **10**, 482). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, schwerer in Alkohol und Wasser (BANSE, *B.* **27**, 2162). — Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 140—160° 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-nitril (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2294).

3-Chlor-2-nitro-4-methyl-benzoesäure, 3-Chlor-2-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben 5-Chlor-2-nitro-4-methyl-benzoesäure und 5-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure beim Nitrieren von 3-Chlor-4-methyl-benzoesäure (CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 362). — Blätter (aus Wasser). F: 211°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leicht in Wasser, schwer in Petroläther, sehr schwer in Benzol. — $Ca(C_8H_5O_4NCl)_2$. Nädelchen. — $Ba(C_8H_5O_4NCl)_2 + 1^1/_2H_2O$. Rosetten.

5-Chlor-2-nitro-4-methyl-benzoesäure, 5-Chlor-2-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure im Druckrohr auf 200° (CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 356). Entsteht auch beim Nitrieren der 3-Chlor-4-methyl-benzoesäure, neben 3-Chlor-2-nitro-4-methyl-benzoesäure und 5-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure (C., Bö.). Aus 6-Nitro-3-amino-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (CLAUS, BEYSEN, *A.* **266**, 234). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184° bis 185° (C., Bö.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Petroläther, sehr wenig in Benzol (C., Bö.). — $KC_8H_5O_4NCl + {}^1/_2H_2O$. Blättchen (C., Bö.). — $CuC_8H_5O_4NCl$. Grüner Niederschlag (C., Bö.). — $Ca(C_8H_5O_4NCl)_2$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (C., Bö.). — $Ba(C_8H_5O_4NCl)_2 + 1^1/_2H_2O$. Tafeln (C., Bö.).

Nitril $C_8H_5O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Tafeln oder platte Säulen. F: 157°; sublimierbar; leicht löslich in Alkohol (CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 356).

2-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure, 2-Chlor-3-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure und Salpetersäure (D: 1,45—1,48) in der Kälte (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* **265**, 347). — Nadeln (aus Alkohol + etwas Wasser). F: 192°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol. — $Mg(C_8H_5O_4NCl)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

5-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure, 5-Chlor-3-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-Chlor-2-nitro-4-methyl-benzoesäure und 5-Chlor-2-nitro-4-methyl-benzoesäure beim Nitrieren von 3-Chlor-4-methyl-benzoesäure (CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 360). Aus 5-Nitro-3-amino-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (CLAUS, BEYSEN, *A.* **266**, 238). — Nadeln (aus Wasser). F: 159° (C., Bö.). Sublimierbar (C., BE.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (C., Bö.), leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (C., BE.). — $Ca(C_8H_5O_4NCl)_2$. Nadeln (C., Bö.). — $Ba(C_8H_5O_4NCl)_2 + 1^1/_2H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser (C., Bö.).

6-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure, 6-Chlor-3-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-cymol oder von 5-Chlor-2-nitro-1-methyl-4-isopropyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,39) (FILETI, CROSA, *G.* **18**, 312). Beim Auflösen von 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure in Salpetersäure (D: 1.5) (CLAUS, DAVIDSEN, *J. pr.* [2] **39**, 495). Das Nitril entsteht aus 5-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es durch Kochen mit 33%iger Schwefelsäure (CL., D., *A.* **265**, 345). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181,5° (CL., D., *A.* **265**, 346), 180—181° (F., CR.). Schwer löslich in Wasser (CL., D., *J. pr.* [2] **39**, 495) und in kaltem Benzol (F., CR.). — $Mg(C_8H_5O_4NCl)_2 + 8H_2O$. Tafeln. Triklin pinakoidal (BECKENKAMP, *A.* **265**, 342; vgl.

Groth, Ch. Kr. 4, 679). — $Ba(C_8H_5O_4NCl)_2 + 3^1/_2H_2O$ (F., Cr.). Nadeln. Enthält nach Cl., D. (*J. pr.* [2] **39**, 495) nur 3 H_2O.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure mit Alkohol + HCl (Claus, Davidsen, *A.* **265**, 342). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 60°.

Nitril $C_8H_5O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 93° (Claus, Davidsen, *A.* **265**, 345).

3-Nitro-4-chlormethyl-benzoesäure, 4[1]-Chlor-3-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von p-Cyan-benzylchlorid mit entröteter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade (Banse, *B.* **27**, 2164). Aus 4-Chlormethyl-benzoesäure durch HNO_3 bei 15° (Einhorn, Papastavros, *A.* **310**, 209). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 140—141° (B.), 139° (E., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Methylalkohol (B.). — $AgC_8H_5O_4NCl$. Niederschlag (B.). — $Ba(C_8H_5O_4NCl)_2$. Gelblichweiße Blättchen (B.).

Amid $C_8H_7O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 24-stdg. Stehen einer Lösung von 5 g p-Cyan-benzylchlorid in 40 ccm konz. Schwefelsäure mit 3,5 g KNO_3, gelöst in Schwefelsäure (Banse, *B.* **27**, 2163). — Mikroskopische Nadeln (aus Chloroform). F: 125°. Leicht löslich in Äther und Methylalkohol, etwas schwerer in Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° 3-Nitro-4-chlormethyl-benzoesäure.

Nitril, 2-Nitro-4-cyan-benzylchlorid $C_8H_5O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Eintragen von 3,5 g KNO_3, gelöst in konz. Schwefelsäure, in eine abgekühlte Lösung von 5 g p-Cyan-benzylchlorid in 40 ccm konz. Schwefelsäure; sobald eine Probe mit H_2O-Zusatz erstarrt, gießt man in Eiswasser (Banse, *B.* **27**, 2162). — Prismen (aus Alkohol). F: 84°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° 3-Nitro-4-chlormethylbenzoesäure.

5-Brom-2-nitro-4-methyl-benzoesäure, 5-Brom-2-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (Claus, Beysen, *A.* **266**, 234). — Nadeln. F: 181°. Sublimierbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

6-Brom-2-nitro-4-methyl-benzoesäure, 6-Brom-2-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 5-Brom-3-nitro-4-aminotoluol durch Austauschen von NH_2 gegen CN; man führt es durch längeres Kochen mit 50%iger Schwefelsäure in das Amid über und verseift dieses durch Erhitzen mit 20—25%iger Salzsäure im Druckrohr auf 220—230° (Claus, Herbabny, *A.* **265**, 370). — Nädelchen (aus Wasser). F: 206°. Sublimierbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform usw.

Amid $C_8H_7O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 171°; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser (Cl., H., *A.* **265**, 371).

Nitril $C_8H_5O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 6-Brom-2-nitro-4-methyl-benzoesäure. — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130°; mit Wasserdampf schwer flüchtig; sublimierbar; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (Cl., H., *A.* **265**, 370).

2-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure, 2-Brom-3-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben der 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure, beim Nitrieren von 2-Brom-4-methyl-benzoesäure; man trennt die Säuren durch die Magnesiumsalze (Cl., H., *A.* **265**, 364, 368). — Nadeln (aus Wasser). F: 214°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimierbar. — $Mg(C_8H_5O_4NBr)_2 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen. Leichter löslich als das Salz der 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure. Auch in Alkohol leicht löslich. — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2 + 4H_2O$. Tafeln.

5-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure, 5-Brom-3-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (Claus, Beysen, *A.* **266**, 237). — Nädelchen. F: 181°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser.

6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure, 6-Brom-3-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-4-isopropyl-benzol (3-Brom-cymol) mit Salpetersäure (D: 1,29—1,39) (FILETI, CROSA, *G.* **16**, 297). Durch 8-stdg. Kochen von 10 g 5-Brom-2-nitro-1-methyl-4-isopropyl-benzol mit 150 g Salpetersäure (D: 1,39) (F., CR., *G.* **18**, 300). Beim Nitrieren von 2-Brom-4-methyl-benzoesäure, neben wenig 2-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure (CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 364). Das Nitril entsteht aus 5-Brom-2-nitro-4-amino-toluol durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift es durch Kochen mit 66%iger Schwefelsäure (CL., H., *A.* **265**, 367). — Täfelchen (aus Benzol oder Alkohol). F: 203° (CL., H.), 199—200° (F., CR., *G.* **16**, 299). Nicht flüchtig mit Wasserdampf; sublimierbar (CL., H.). 1 Tl. löst sich in etwa 1000 Tln. kalten Wassers; leicht löslich in Alkohol und in heißem Benzol, kaum in kaltem Benzol (F., CR., *G.* **16**, 298). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 3-Amino-4-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) (F., CR., *G.* **18**, 302). Wird von Ferrosulfat und Ammoniak zu 6-Brom-3-amino-4-methyl-benzoesäure reduziert (F., CR., *G.* **18**, 307). Gibt beim Erhitzen mit konz. alkoh. Ammoniak auf 180° 5-Nitro-2-amino-4-methyl-benzoesäure (F., CR., *G.* **18**, 303). — $NaC_8H_5O_4NBr + 4^1/_2H_2O$. Blätter. In Wasser und Alkohol leicht löslich (CL., H.). — $KC_8H_5O_4NBr + H_2O$. Nadeln (CL., H.). — $Mg(C_8H_5O_4NBr)_2$. Enthält nach F., CR. (*G.* **18**, 301) 8 H_2O, nach CL., H. $7^1/_2$ H_2O. Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (F., CR., *G.* **18**, 301). — $Ca(C_8H_5O_4NBr)_2 + 5H_2O$. Nadeln oder Prismen (F., CR., *G.* **18**, 301). — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2 + 4H_2O$. Nadeln (F., CR., *G.* **16**. 298). — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2 + 5H_2O$. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (CL., H.).

Äthylester $C_{10}H_{10}O_4NBr = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure mit Alkohol + HCl (CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 366). — Nadeln (aus Alkohol). F: 61°.

Chlorid $C_8H_5O_3NClBr = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot COCl$. Blättchen (aus Petroläther). F: 60° (CL., H., *A.* **265**, 366).

Amid $C_8H_7O_3N_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid, gelöst in Chloroform, mit NH_3 (CL., H., *A.* **265**, 366). — Nadeln. F: 191°. Leicht löslich in Alkohol.

Nitril $C_8H_5O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure. — Nadeln. F: 132°; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (CL., H., *A.* **265**, 367).

3-Nitro-4-brommethyl-benzonitril, 4^1-Brom-3-nitro-p-tolunitril, 2-Nitro-4-cyan-benzylbromid $C_8H_5O_2N_2Br = CH_2Br\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Salpeter in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Cyan-benzylbromid in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (BANSE, *B.* **27**, 2170). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer in Alkohol und Wasser, wenig in Äther.

3-Brom-x-nitro-4-methyl-benzoesäure, 3-Brom-x-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Digerieren von 3-Brom-4-methyl-benzoesäure mit höchstkonzentrierter Salpetersäure (LANDOLPH, *B.* **5**, 268). — Nadelförmige Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 170—180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

x-Chlor-x-brom-x-nitro-4-methyl-benzoesäure, x-Chlor-x-brom-x-nitro-p-toluylsäure $C_8H_5O_4NClBr = CH_3\cdot C_6HClBr(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von x-Chlor-x-brom-4-methyl-benzoesäure (F: 185°) mit (5—6 Tln.) rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] **39**, 411). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 220°. Sublimierbar. Mit Wasserdampf flüchtig. Gut löslich in den üblichen organischen Solvenzien, schwerer in siedendem Wasser. — $Ba(C_8H_4O_4NClBr)_2 + H_2O$.

3-Jod-x-nitro-4-methyl-benzoesäure vom Schmelzp. 235—237°, 3-Jod-x-nitro-p-toluylsäure vom Schmelzpunkt 235—237° $C_8H_6O_4NI = CH_3\cdot C_6H_2I(NO_2)\cdot CO_2H$. *B* Beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. 3-Jod-4-methyl-benzoesäure in 5 Tln. rote rauchende Salpetersäure neben der bei 162—164° schmelzenden isomeren Säure (s. u.); die Säure vom Schmelzpunkt 235—237° bleibt ungelöst, die Säure vom Schmelzpunkt 162—164° wird aus dem Filtrat durch Wasser gefällt (KLÖPPEL, *B.* **26**, 1734). — Blättchen (aus Wasser). F: 235—237°.

3-Jod-x-nitro-4-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 162—164°, 3-Jod-x-nitro-p-toluylsäure vom Schmelzpunkt 162—164° $C_8H_6O_4NI = CH_3\cdot C_6H_2I(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Siehe die vorhergehende Säure. — Nadeln (aus Wasser). F: 162—164° (KLÖPPEL, *B.* **27**, 1735).

3-Jodoso-x-nitro-4-methyl-benzoesäure, 3-Jodoso-x-nitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_5NI = CH_3 \cdot C_6H_2(IO)(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 3-Jod-4-methyl-benzoesäure mit 20 Tln. roter rauchender Salpetersäure bis zum Verschwinden der roten Dämpfe (KLÖPPEL, *B.* **26**, 1735). — Pulver. Schmilzt gegen 160° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Äther.

2.3-Dinitro-4-methyl-benzoesäure, 2.3-Dinitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 2.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure beim Erwärmen von 1 Tl. 2-Nitro-4-methyl-benzoesäure mit einem Gemisch von 3 Tln. konz. Schwefelsäure und 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,51) (ROŻAŃSKI, *B.* **22**, 2675; CLAUS, JOACHIM, *A.* **266**, 211). Man gießt in kaltes Wasser, behandelt das ausgeschiedene Gemenge mit Sodalösung und säuert die filtrierte Lösung an; den Niederschlag kocht man wiederholt mit kleinen Mengen Wasser aus, wobei die 2.3-Dinitrosäure ungelöst bleibt (R.). — Prismen (aus Alkohol). Schmeckt intensiv bitter (C., J.). F: 249° (R.), 248° (C., J.). Schwerer löslich in Wasser als die 2.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (R.; C., J.); leicht löslich in Alkohol (C., J.). — Liefert mit $5^0/_0$iger Salzsäure bei 265° 2.3-Dinitro-toluol (R.). Gibt bei 10-stdg. Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,5) im geschlossenen Rohr auf 170° 2.3-Dinitro-terephthalsäure (HAEUSSERMANN, MARTZ, *B.* **26**, 2982). — $Ca(C_8H_5O_6N_2)_2 + H_2O$. Blättchen. In Wasser viel weniger löslich als das Calciumsalz der 2.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (R.). — $Ca(C_8H_5O_6N_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Farblose Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (C., J.). — $Ba(C_8H_5O_6N_2)_2 + 3H_2O$. Farblose Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser (C., J.). — $Ba(C_8H_5O_6N_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (R.).

2.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure, 2.5-Dinitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* siehe im Artikel 2.3-Dinitro-4-methyl-benzoesäure. — Säulen (aus Wasser). F: 194° (CLAUS, JOACHIM, *A.* **266**, 218). Recht schwer löslich in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (C., J.). — Gibt beim Erhitzen mit $5^0/_0$iger Salzsäure im Druckrohr auf 250° 2.5-Dinitro-toluol (ROŻAŃSKI, *B.* **22**, 2679). Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,5) im geschlossenen Rohr auf 140° 2.5-Dinitro-terephthalsäure (HAEUSSERMANN, MARTZ, *B.* **26**, 2984). — $NaC_8H_5O_6N_2 + 3H_2O$. Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (R.). — $Ca(C_8H_5O_6N_2)_2 + 2H_2O$. Farblose Blättchen. In Wasser schwerer löslich als das Bariumsalz (C., J.). — $Ba(C_8H_5O_6N_2)_2 + 2H_2O$. Farblose Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (C., J.).

2.6-Dinitro-4-methyl-benzoesäure, 2.6-Dinitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-amino-toluol erhält man durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Umsetzung der Diazoniumsulfatlösung mit Kupfercyanürlösung das Nitril; man führt dieses durch Kochen mit $66^0/_0$iger Schwefelsäure in das Amid über und verseift letzteres durch Erhitzen mit verd. Salzsäure im Druckrohr auf 220—230° (CLAUS, BEYSEN, *A.* **266**, 223, 227). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Schmeckt intensiv bitter. F: 226°. Sublimiert in Nadeln. Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig usw. — $Ba(C_8H_5O_6N_2)_2 + H_2O$. Intensiv gelbe Säulen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_8H_7O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Eigelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 255—257°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in kaltem Wasser (C., B., *A.* **266**, 227).

Nitril $C_8H_5O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel 2.6-Dinitro-4-methyl-benzoesäure. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 103°; ziemlich schwer sublimierbar; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig (C., B., *A.* **266**, 225).

3.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure, 3.5-Dinitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluylsäure beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure (BRÜCKNER, *B.* **8**, 1678) oder durch Einw. absol. Salpetersäure bei 20—25° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 159). Beim Kochen von 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, JOACHIM, *A.* **266**, 220). — Hellgelbe Blätter (aus siedendem Wasser). F: 159° (C., J.), 158,5° (v. SCH.), 157—158° (B.). Sublimierbar (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). Färbt sich mit Alkalien nicht rotviolett (v. SCH.). — $KC_8H_5O_6N_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (B.). — $AgC_8H_5O_6N_2$. Nadelaggregate (B.). — $Ca(C_8H_5O_6N_2)_2 + 2H_2O$. Rote Prismen (B.). — $Ba(C_8H_5O_6N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser (B.).

2-Chlor-3.5-dinitro-4-methyl-benzoesäure, 2-Chlor-3.5-dinitro-p-toluylsäure $C_8H_5O_6N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure mit einem Gemisch von 4 Tln. Schwefelsäuremonohydrat und 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,52) (CLAUS,

DAVIDSEN, *A.* **265**, 348). Aus 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (C., D., *J. pr.* [2] **39**, 496; *A.* **265**, 349), ebenso aus 2-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure (C., D., *A.* **265**, 348). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233°. — $Ba(C_8H_4O_6N_2Cl)_2 + H_2O$. Prismen. Triklin pinakoidal (BECKENKAMP, *A.* **265**, 350; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 680).

Äthylester $C_{10}H_9O_6N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + HCl (C., D., *A.* **265**, 350). — Blättchen. F: 71°.

Schwefel- und Selenanaloga der p-Toluylsäure oder ihrer Derivate.

4-Methyl-monothiobenzoesäure, Monothio-p-toluylsäure, Thio-p-toluylsäure $C_8H_8OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Kohlenoxysulfid auf p-Tolylmagnesiumbromid in Äther, neben p.p-Ditolyl und etwas Tri-p-tolylcarbinol (WEIGERT, *B.* **36**, 1011). — Grünliche, schief abgeschnittene Prismen (aus Petroläther). Riecht widerlich. F: 43—44°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich, außer in wäßr. Solvenzien.

Bis-[4-methyl-benzoyl]-disulfid, Di-p-toluyl-disulfid $C_{16}H_{14}O_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S-]_2$. *B.* Durch Oxydation des Natriumsalzes der Thio-p-toluylsäure mit Jod (WEIGERT, *B.* **36**, 1011). — Flache Prismen. Schmilzt bei 116° (korr.) unter schwacher Rotviolettfärbung.

4-Methyl-thiobenzamid, Thio-p-toluylsäure-amid $C_8H_9NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(SH):NH$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von p-Tolunitril (PATERNÒ, SPICA, *B.* **8**, 441). Aus p-Tolunitril und $(NH_4)_2S$ (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **24**, 787). — Gelbliche Krystalle. F: 168° (P., S.). — Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung in p-Tolubenzylamin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ über (P., S.).

N-Benzoyl-[thio-p-toluylsäure-amid] $C_{15}H_{13}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylisothiocyanat und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 360). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 135—136°. Löslich in Alkali.

4-Methyl-selenobenzamid, Seleno-p-toluylsäure-amid $C_8H_9NSe = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CSe \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von p-Tolunitril in konz. alkoh. Ammoniak (BECKER, MEYER, *B.* **37**, 2553). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 161° unter Abscheidung von Selen.

9. *Toluylsäure-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von o-, m- oder p-Toluylsäure abzuleiten sind.*

x.x-Dichlor-x-methyl-benzoesäure, Dichlortoluylsäure $C_8H_6O_2Cl_2$. *B.* Bei der Oxydation von rohem Dichlorxylol (Kp: 222°) mit Chromsäuregemisch (HOLLEMAN, *A.* **144**, 269; vgl. dazu CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] **41**, 557). — F: 160—161° (H.). Sehr wenig löslich in Wasser (H.). — $AgC_8H_5O_2Cl_2$. Niederschlag. In Wasser schwer löslich (H.). — $Ca(C_8H_5O_2Cl_2)_2 + 9H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (H.).

x-Brom-x-methyl-benzoesäure, Bromtoluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 4-Brom-3-methyl-benzoesäure bei der Oxydation von rohem Bromxylol (Kp: 200—208°) mit Chromsäure (AHRENS, *Z.* **1869**, 106). — F: 185—190°. — $Ca(C_8H_6O_2Br)_2 + 8H_2O$. Nadeln. In Wasser viel löslicher als das Salz der 4-Brom-3-methyl-benzoesäure.

x-Nitro-x-methyl-benzoesäure, Nitrotoluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Neben isomeren Säuren beim Nitrieren des Gemisches von Toluylsäuren, welches beim Kochen von Steinkohlenteer-Xylol mit Salpetersäure erhalten wird (AHRENS, *Z.* **1869**, 105; vgl. JACOBSEN, *B.* **14**, 2355). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 217—218° (A.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (A.).

10. *Bicyclo-[0.1.4]-heptadiën-(2.4)-carbonsäure-(7), Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)* (Bezifferung des Norcarans s. Bd. V, S. 70), *Pseudophenylessigsäure*

$C_8H_8O_2 = \begin{matrix} CH:CH \cdot CH \\ | \\ CH:CH \cdot CH \end{matrix} \!\!> CH \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BUCHNER, *B.* **31**, 2243; BRAREN, BU., *B.* **33**, 3454; **34**, 983. — *B.* Der Äthylester entsteht durch Erhitzen von Benzol mit Diazoessigester; er gibt bei der Verseifung die Säure (BU., CURTIUS, *B.* **18**, 2379). Die Säure entsteht durch Behandeln von 2.5-Dibrom-norcaren-(3)-carbonsäure-(7) (S. 82) oder 2.3.4.5-Tetrabrom-norcaran-carbonsäure-(7) (S. 50) mit Zinkstaub und Eisessig (BR., BU., *B.* **34**, 994). — *Darst.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 4 ccm Diazoessigester mit 20 ccm Benzol auf 130—135°, Verdampfen des Benzols und andauerndes Behandeln des Produktes mit Wasserdampf, wobei gleichzeitig entstandene Nebenprodukte zurückbleiben, erhält man Pseudophenylessigester. Das Destillat wird viermal mit viel Äther

ausgeschüttelt, die Ätherlösung über $CaCl_2$ getrocknet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert; Ausbeute: 12—15 g Rohester aus 50 g Diazoessigester. Der Rohester (Kp_{13}: 108°; D^{15}: 1,041) enthält noch Fumarsäureester und den Ester der bei 55—56° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (β-Isophenylessigsäureester); bei mehrwöchiger Einw. von bei 0° gesättigtem Ammoniak krystallisiert aus ihm Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-amid (ca. 4 g); man verseift es, indem man 10 g unter Einleiten von Wasserdampf mit 135 ccm 30%iger Schwefelsäure erhitzt (Br., Bu., *B.* **34**, 989). — Öl. Erstarrt bei —18° zu Nadeln, die schon unterhalb 0° wieder schmelzen (Br., Bu., *B.* **34**, 992). Völlig luftbeständig (Br., Bu., *B.* **34**, 992). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Benzaldehyd, Benzoesäure, Terephthalsäure, Phthalsäure und trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (Br., Bu., *B.* **34**, 995). Durch Einw. von 2 At.-Gew. Brom entsteht 2.5-Dibrom-norcaren-(3)-carbonsäure (7), mit 4 At.-Gew. Brom 2.3.4.5-Tetrabrom-norcaran-carbonsäure-(7) (Br., Bu., *B.* **34**, 994). Pseudophenylessigsäure geht beim Erhitzen mit Wasser auf über 150° in die bei 55—56° schmelzende Cycloheptatriencarbonsäure (β-Isophenylessigsäure) über (Br., Bu., *B.* **34**, 993). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die bald über Violett in Indigoblau mit kupferrotem Reflex und nach mehreren Tagen in Gelb übergeht (Br., Bu., *B.* **34**, 993). — $NaC_8H_7O_2$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich (Br., Bu., *B.* **34**, 993). Absorbiert trocken und in Lösung Sauerstoff (Bu., *B.* **29**, 106; Br., Bu., *B.* **34**, 993). — $AgC_8H_7O_2$. Nadeln (aus verd. wäßr. Lösung). Zersetzt sich beim Kochen der Lösung (Br., Bu., *B.* **34**, 993).

Methylester $C_9H_{10}O_2 = C_7H_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester mit Benzol im Druckrohr auf 160° (Curtius, Habilitationsschrift [München 1886], S. 81). — Flüssig. Kp_{710}: 210—211°; D^{17}: 1,0685. Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein und erzeugt ein Harz.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g Diazoessigester und 200 g trocknem Benzol bei Gegenwart von Kupfer bei 80° (Loose, *J. pr.* [2] **79**, 509). Weitere Bildung s. im Artikel Pseudophenylessigsäure. — Verwandelt sich beim 4-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 150° in den Ester der bei 55—56° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (β-Isophenylessigsäureäthylester) (Buchner, Lingg, *B.* **31**, 402). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure intensiv kirschrot, dann violett, indigoblau mit kupferrotem Reflex, grün und schließlich gelb (Braren, Buchner, *B.* **34**, 991). Spektralanalytische Untersuchung dieser Erscheinung: Unger, *B.* **30**, 634.

Amid $C_8H_9ON = C_7H_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei vierwöchiger Einw. von wäßr. Ammoniak (bei 0° gesättigt) auf rohen Pseudophenylessigsäureäthylester bei Zimmertemperatur im Druckrohr (Buchner, *B.* **30**, 634; Braren, Bu., *B.* **34**, 991) neben dem Amid der bei 55° bis 56° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (β-Isophenylessigsäureamid) und etwas Phenylessigsäureamid (Br., Bu.). — Blättchen (aus Äther), Tafeln (aus Wasser). F: 141° (Bu., *B.* **29**, 109). Färbt sich an der Luft allmählich gelb (Br., Bu.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge die bei 71° schmelzende Cycloheptatriencarbonsäure (α-Isophenylessigsäure) (Bu., *B.* **29**, 109; **30**, 635; Br., Bu.). Wird durch Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure zu Pseudophenylessigsäure verseift (Br., Bu.). Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure entsteht neben einem öligen Hauptprod. ca. 7% Phenylacetamid (Br., Bu.). Löst sich in konz. Schwefelsäure erst mit blauer, dann roter Farbe, die nach ca. 1/2 Tag verschwindet (Bu., *B.* **31**, 635).

3. Carbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

1. ***4-Methyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C{<}{CH:CH\cdot CH_2 \atop CH\text{———}CH}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Der ölige Äthylester entsteht aus Diazoessigester und Toluol, neben 3-Methyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester und anderen Produkten; man schüttelt das Reaktionsprod. 2 Tage mit Ammoniak, wodurch der 3-Methyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester in sein Amid übergeführt wird, das im Ammoniak gelöst bleibt, und verseift den ungelöst gebliebenen Ester durch Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (Buchner, Feldmann, *B.* **36**, 3516). — Nadeln (aus Wasser). F: 107—108°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Wird in Sodalösung von Permanganat sofort oxydiert. Löst sich in konz. Schwefelsäure hellgelb. — $AgC_9H_9O_2$. Schwer löslich.

Amid $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_7H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Säure mit Phosphorpentachlorid und läßt Ammoniak auf das Reaktionsprodukt einwirken (B., F., *B.* **36**, 3516). — Nadeln (aus Wasser). F: 99°. Löst sich in konz. Schwefelsäure hellgelb.

2. ***β-Phenyl-propionsäure, Benzylessigsäure, Hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *V.* Im Verdauungskanale (Panseninhalt) der Rinder (Tappeiner, *Z. B.* **22**, 238; *J. Th.* **1886**, 280; *J.* **1886**, 1852). — *B.* Bildet sich neben Fettsäuren bei der

Pankreasfäulnis von Eiweiß (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *B.* **12**, 107). Entsteht überhaupt (auch ohne Pankreas-Zugabe) bei der Fäulnis von Eiweißstoffen wie Blutfibrin, Fleischfibrin, Fleisch (E. SALK., H. SALK., *B.* **12**, 649; *H.* **9**, 498), Rinderhirn (STÖCKLY, *J. pr.* [2] **24**, 17). Entsteht aus Zimtsäure in Wasser bei Behandlung mit Natriumamalgam (ALEXEJEW, ERLENMEYER, *A.* **121**, 375; ERL., *A.* **137**, 327). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von Zimtsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 100° (POPOW, *Z.* **1865**, 111) oder bei 1-stdg. Kochen von Zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1680). Durch Schütteln von Zimtsäure in alkoh. Lösung mit Platinschwarz in einer Wasserstoff-Atmosphäre (VAVON, *C. r.* **149**, 999). Durch Behandlung von zimtsaurem Natrium in wäßr. Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (PAAL, GERUM, *B.* **41**, 2277). Aus zimtsaurem Natrium und Wasserstoff unter hohem Druck bei 300° in Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxyd (IPATJEW, *B.* **42**, 2098). Durch elektrolytische Reduktion von Zimtsäure in saurer Lösung an Quecksilberkathode (MARIE, *C. r.* **136**, 1332) oder an Bleikathode (METTLER, *B.* **39**, 2942). Aus Zimtsäure durch Erhitzen mit einer isoamylalkoholischen Lösung von Natriumisoamylat (DIELS, RHODIUS, *B.* **42**, 1075). Bei der Reduktion von Phenylpropiolsäure mit Wasserstoffgas in Gegenwart von kolloidalem Palladium (PAAL, HARTMANN, *B.* **42**, 3938). Aus Äthylphenylketon (Bd. VII, S. 300) durch Erhitzen mit gelbem wäßr. Schwefelammonium auf 210° unter Druck, neben Hydrozimtsäureamid (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 196). Beim Erhitzen von Benzylmalonsäure auf 180° (CONRAD, *A.* **204**, 176). Aus α-Oxo-γ-phenyl-buttersäure mit Wasserstoffsuperoxyd und 50%iger Essigsäure bei eintägigem Stehen (KNOOP, HOESSLI, *B.* **39**, 1480). Durch Einw. von warmer verd. Natronlauge auf Rottlerin $C_{33}H_{30}O_9$ (Syst. No. 4865) in Gegenwart von Zinkstaub, neben anderen Produkten (TELLE, *Ar.* **244**, 449). Das Nitril entsteht durch Erwärmen von β-Phenäthylchlorid (Bd. V, S. 354) mit alkoh. Cyankalium; man verseift es durch Erhitzen mit Kalilauge in alkoh. Lösung (FITTIG, KIESOW, *A.* **156**, 249; vgl. SCHRAMM, *M.* **8**, 105; E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2209). Beim Erhitzen von rohem Natriumacetessigester mit Benzylchlorid entstehen Hydrozimtsäure-äthylester und Dibenzylessigsäure-äthylester; man verseift die bei 240—260° destillierende Fraktion des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (SESEMANN, *B.* **6**, 1086; MERZ, WEITH, *B.* **10**, 758). Beim Erhitzen von Benzylacetat mit Natrium entsteht Hydrozimtsäure-benzylester, neben anderen Produkten (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 300; vgl. BACON, *Am.* **33**, 93); man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (BA.). Hydrozimtsäure entsteht durch Einw. von CO_2 auf die Magnesiumverbindung aus β-Phenäthylbromid (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 1049). — *Darst.* 10 g Zimtsäure werden mit 75 ccm Wasser versetzt und so lange stark verd. Natronlauge hinzugefügt, bis die Säure in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert. Man versetzt darauf allmählich mit ca. 200 g 2%igem Natriumamalgam und erwärmt, sobald dieses sich verflüssigt hat, noch kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbad. Dann wird die wäßr. Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Hydrozimtsäure zunächst ölig abscheidet. Durch Kühlen mit Eiswasser und Reiben mit einem Glasstab erhält man die Säure krystallinisch. Nach dem Abpressen auf Ton krystallisiert man die Säure aus Wasser um (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 296). — *Trennung* der Hydrozimtsäure von Benzoesäure: E. SALK., *C.* **1897** I, 325, von Phenylessigsäure: H. SALK., *B.* **18**, 321, von Allozimtsäure (F: 68°): MICHAEL, GARNER, *B.* **36**, 905.

Krystalle (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **23**, 148; *Z. Kr.* **19**, 463; BOERIS, *G.* **30**, I, 73; *R. A. L.* [5] **8** II, 189; *Z. Kr.* **40**, 107; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 578). Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152; PADOA, *R. A. L.* [5] **13** I, 331. F: 47° (ERLENMEYER, *A.* **137**, 330; MERZ, WEITH, *B.* **10**, 758), 48° (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 1049), 48,5° (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 196), 48,7° (WEGER, *A.* **221**, 77). Schmelzpunkte von Gemischen der Hydrozimtsäure mit Phenylessigsäure: H. SALK., *B.* **18**, 323, mit Allozimtsäure (F: 68°): MICHAEL, GARNER, *B.* **36**, 906. Kp: 279,8° (korr.) (WEG.). Kp_{754}: 280° (korr.) (ERL.). Mit Wasserdampf flüchtig (ERL.). $D_0^{48,7}$: 1,07115 (WEG.); $D_4^{78,8}$: 1,0523 (EIJKMAN, *R.* **12**, 184). Ausdehnung: WEG. Löslich in 168 Tln. Wasser von 20°, viel löslicher in heißem Wasser und noch leichter in Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Benzol, CS_2, Eisessig (ERL.); löslich in 6—7 Tln. Ligroin (Kp: 60—70°) (MICHAEL, GARNER, *B.* **36**, 905). Flüssige, unterkühlte Hydrozimtsäure ist in Wasser löslicher als feste Hydrozimtsäure bei gleicher Temp. (BRUNER, *Ph. Ch.* **23**, 543). Geschwindigkeit der Auflösung in Wasser: BR., TOŁŁOCZKO, *Ph. Ch.* **35**, 286. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. $n_\alpha^{78,8}$: 1,49755; $n_\beta^{78,8}$: 1,51203 (EIJK.). Absorptionsspektrum in Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1344. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 1084,6 Cal., bei konst. Druck: 1085,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 135). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,27 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 271). Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 165.

Hydrozimtsäure zersetzt sich bei 370° im geschlossenen Rohr nur zum geringen Teil unter Abspaltung von CO_2 und CO (ENGLER, LÖW, *B.* **26**, 1439). Gibt beim Erhitzen mit

P_2O_5 Truxen (Bd. V, S. 752) (KIPPING, *Soc.* **65**, 276). Liefert bei der Oxydation des Ammoniumsalzes mit Wasserstoffsuperoxyd Acetophenon (DAKIN, *C.* **1908** II, 965). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoesäure oxydiert (ERLENMEYER, *A.* **137**, 336). Gibt weder in Sodalösung noch bei Gegenwart von freiem Alkali, wohl aber in freiem Zustand bei der Oxydation mit verd. Permanganatlösung Benzaldehyd (MICHAEL, GARNER, *Am.* **35**, 265). Bei der Einw. von Brom auf Hydrozimtsäure in der Kälte (GLASER, *A.* **143**, 341) oder in heißer wäßr. Lösung (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1683) entsteht 4-Brom-hydrozimtsäure. Läßt man Bromdampf bei 160° auf Hydrozimtsäure einwirken, so erhält man nur Zimtsäure (GL.). Durch Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte entstehen 2-Nitro- und 4-Nitro-hydrozimtsäure (GL., BUCHANAN, *Z.* **1869**, 193; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 132; vgl. GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **12**, 600); mit rauchender Salpetersäure in der Hitze (GAB., Z., *B.* **12**, 600) oder besser mit rauchender Salpetersäure + konz. Schwefelsäure erhält man 2.4-Dinitro-hydrozimtsäure (GAB., Z., *B.* **13**, 1680). Zur Einw. von konz. Schwefelsäure vgl. v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1887 Anm. Hydrozimtsäure liefert beim Schmelzen mit Natron CO_2, Benzol und etwas Diphenyl (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1257). Das Ammoniumsalz gibt bei 5-stdg. Erhitzen auf 230° Hydrozimtsäureamid (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2740). Geschwindigkeit der Amidbildung: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1429; ME., KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903**, I, 1121. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **87**, 1853; SUD., GITTINS, *Soc.* **95**, 319, mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KAILAN, *M.* **28**, 1149; *Z. El. Ch.* **15**, 109, 504; vgl. GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 9, 308, mit Äthylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (KAI., *M.* **30**, 16), mit Äthylalkohol in Gegenwart von Trichloressigsäure: KAI., *M.* **29**, 818. Hydrozimtsäure liefert beim Erhitzen mit Resorcin und $ZnCl_2$ auf 140—150° 2.4-Dioxy-β-phenylpropiophenon (Bd. VIII, S. 323) (BARGELLINI, MARANTONIO, *R. A. L.* [5] **17** II, 120; *G.* **38** II, 516). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit hydrozimtsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 160° erhält man α-Benzal-hydrozimtsäure (Syst. No. 953) (OGLIALORO, *G.* **20**, 163). Bei der Destillation eines Gemisches von hydrozimtsaurem und ameisensaurem Calcium entsteht Hydrozimtaldehyd (Bd. VII, S. 305) (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1080). Analog liefert die Destillation des Gemisches der Calciumsalze von Hydrozimtsäure und Essigsäure Benzylaceton (JACKSON, *B.* **14**, 890). Beim Erhitzen von Hydrozimtsäure mit Benzonitril auf 250° entsteht N-Benzoyl-hydrozimtsäureamid (COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 7). Hydrozimtsäure liefert mit Phenylisocyanat ein krystallinisches Additionsprodukt, das bei ca. 100° neben N.N'-Diphenyl-harnstoff Hydrozimtsäureanhydrid, bei ca. 160° hauptsächlich Hydrozimtsäureanilid gibt (DIECKMANN, BREEST, *B.* **39**, 3055). — Hydrozimtsäure geht im Organismus des Hundes nach Einnahme per os in den Harn als Hippursäure über (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *H.* **7**, 169; KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 154). Bei subcutaner Injektion von hydrozimtsaurem Natrium treten im Harn des Hundes linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) und Acetophenon neben Benzoesäure und Hippursäure auf (DAKIN, *B. Ph. P.* **11**, 405; *C.* **1908** II, 965). Im Harn von Katzen ließen sich nach subcutaner Injektion von hydrozimtsaurem Natrium auch Benzoylessigsäure und Cinnamoylglykokoll nachweisen (DA., *C.* **1909** II, 638). Die letale Dosis beträgt für Katzen 0,8 g pro kg Körpergewicht (DA., *C.* **1909** I, 1428). Über physiologisches Verhalten der Hydrozimtsäure siehe auch ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1223.

Salze. $NH_4C_9H_9O_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser; verliert sehr leicht NH_3 (GIACOSA, *H.* **8**, 109). — $KC_9H_9O_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. Sehr leicht löslich (ERLENMEYER, *A.* **137**, 333. — $Cu(C_9H_9O_2)_2$ (bei 130°). Blaugrünes Pulver. In kaltem Wasser sehr schwer löslich (ERL.). — $AgC_9H_9O_2$. Blättchen (ERL.). In Wasser beinahe unlöslich (POPOW, *Z.* **1865**, 112). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$. (ERL.). Enthält nach FITTIG, KIESOW (*A.* **156**, 250) $1^1/_2 H_2O$. Sternförmig gruppierte Nadeln. Löslich in 23 Tln. Wasser von 27° und 30 Tln. Aceton von 25° (MICHAEL, *B.* **34**, 3658). Das wasserfreie Salz löst sich in ca. 465 Tln. Aceton bei 19° und in 527 Tln. Aceton bei 14° (MICH., GARNER, *B.* **36**, 905). — $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$ (ERL.). Nadeln. Löslich in 33 Tln. Wasser von 27° (MICH.). Das wasserfreie Salz löst sich in ca. 9 Tln. Methylalkohol von 16° (MICH., G.). — $Zn(C_9H_9O_2)_2$ (STÖCKLY, *J. pr.* [2] **24**, 20). Blättchen (aus verd. Alkohol). — $Zn(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$ (SELITRENNY, *M.* **10**, 911). Blättchen (aus verd. Alkohol). — Cadmiumsalz. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heißem Wasser (MICH.). — $Pb(C_9H_9O_2)_2 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt in kochendem Wasser harzartig (ERL.). — Mangansalz. Mäßig löslich in kaltem Wasser (MICH.). — Kobaltsalz. Violette Blätter. Ziemlich löslich in Wasser (MICH.). — Nickelsalz. Grünlich gelber Niederschlag. Mäßig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (MICH.).

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrozimtsäure und Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (ERLENMEYER, *A.* **137**, 334). Aus Zimtsäuremethylester durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (PAAL, GERUM, *B.* **41**, 2279). Neben anderen Produkten aus Zimtsäuremethylester in Äther mit Aluminium-

amalgam und Wasser (HENLE, *A.* **348**, 19). — Wasserhelle Flüssigkeit. $Kp_{756,5}$: 238—239° (korr.) (E.), Kp: 236,6° (korr.) (WEGER, *A.* **221**, 77), 230—231° (H.). D^0: 1,0455; D^{49}: 1,0180 (E.). D^0: 1,0473 (W.). Ausdehnung: W.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrozimtsäure und Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (ERLENMEYER, *A.* **137**, 334). Durch Hydrierung von Zimtsäureäthylester mit Wasserstoff in Gegenwart von bei 280° gewonnenem, reduziertem Nickel bei 180° (DARZENS, *C. r.* **144**, 330). Eine weitere Bildung s. im Artikel Hydrozimtsäure. — Kp_{760}: 247,2° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1238); $Kp_{759,5}$: 247—249° (korr.) (E.); $Kp_{738,2}$: 244,7—245° (BRÜHL, *A.* **200**, 192); Kp: 248,1° (korr.) (WEGER, *A.* **221**, 78). D^0: 1,0343; D^{49}: 0,9925 (E.). D^0: 1,0348 (W.). D_4^4: 1,0302; D_{15}^{15}: 1,0212; D_{25}^{25}: 1,0144; D_{50}^{50}: 1,0015; D_{100}^{100}: 0,9861 (P.). D_4^{20}: 1,0147 (B.). Ausdehnung: W. n_α^{20}: 1,49150; n_D^{20}: 1,49542; n_γ^{20}: 1,51277 (B.). Magnetisches Drehungsvermögen: P. — Verseifungsgeschwindigkeit: FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **95**, 1010. Hydrozimtsäureäthylester kondensiert sich mit Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat zu Benzyloxalessigester (Syst. No. 1338) (W. WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 554), bei Gegenwart von Natriummetall in Äther zu 3.6-Dioxy-2.5-dibenzylbenzochinon-(1.4) (Bd. VIII, 481) (FICHTER, *A.* **361**, 381).

Propylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrozimtsäure und Propylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (WEGER, *A.* **221**, 79). — Flüssig. Kp: 262,1° (korr.). D^0: 1,0152. Ausdehnung: W.

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrozimtsäure und linksdrehendem Amylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 278, 294) oder Chlorwasserstoff (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 579). — $Kp_{728,5}$: 279—281° (G., CH.); Kp_{28}: 172° (korr.) (W., *Ph. Ch.* **20**, 579). D_4^{22}: 0,976 (G., CH.); D_4^{20}: 0,9721 (W., *Ph. Ch.* **55**, 16). $n_D^{22,8}$: 1,4875 (G., CH.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{22}$: + 2,81° (G., *Bl.* [3] **25**, 550). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* **55**, 16.

Isoamylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Hydrozimtsäure und Isoamylalkohol (Bd. I, S. 393) in Gegenwart von Chlorwasserstoff (ERLENMEYER, *A.* **137**, 335). — $Kp_{753,7}$: 291—293° (korr.). D^0: 0,9807; D^{49}: 0,9520.

[l-Menthyl]-ester $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Hydrozimtsäurechlorid und l-Menthol (Bd. VI, S. 28) (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1778) in Gegenwart von Pyridin und Benzol (RUPE, *A.* **369**, 315, 320). Man erhitzt Hydrozimtsäure mit überschüssigem Thionylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung, fügt überschüssiges l-Menthol hinzu und erhitzt kurze Zeit auf 120° (HILDITCH, *Soc.* **93**, 5). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60). F: 32° (R.), 28° (H.). Kp_{12}: 197—198° (R.); Kp_{15}: 203° (TSCH., *B.* **31**, 1778); Kp_{25}: 210—212° (H.). D_4^{28}: 0,9836 (H.); D_4^{20}: 0,9851 (TSCH., Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238). n_D^{17} = 1,5004 (H.). $[\alpha]_D^{20}$: — 56,21° (TSCH., *B.* **31**, 1778; Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238); — 59,55° (in Chloroform; p = 10) (H.); — 58,48° (in Benzol; p = 9,93) (R.).

[d-Bornyl]-ester $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Man erwärmt Hydrozimtsäure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade und setzt das erhaltene Chlorid mit Borneol bei 120° um (HILDITCH, *Soc.* **93**, 7). — Gelbes Öl. Kp_{20}: 205—207°. D_4^{17}: 1,0350. n_D^{17}: 1,5142. $[\alpha]_D^{20}$: + 30,25° (in Chloroform; p = 10).

Benzylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylacetat mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 300; vgl. BACON, *Am.* **33**, 94). Durch Einw. von Benzylchlorid auf hydrozimtsaures Silber in Äther bei 100° (B.). — Farbloses Öl. Kp_{10}: 190—195° (B.). — Wird durch alkoh. Kalilauge leicht verseift (B.).

Chlorid $C_9H_9OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf eine Lösung von Hydrozimtsäure in Chloroform (TAVERNE, *R.* **16**, 39 Anm.; vgl. WEDEKIND, *A.* **323**, 255 Anm. 14; MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 322). Aus Hydrozimtsäure und PCl_3 in Benzol (RUPE, *A.* **369**, 319). Aus Hydrozimtsäure und Thionylchlorid (M.). — Flüssig, selbst bei —60° (T.). Kp_{13}: 117—119° (HUGHES, *B.* **25** Ref., 747; R.); $Kp_{13,5-14,5}$: 113,5—114° (M.); Kp_{25}: 122 (T.); Kp_{75}: 154—155° (KIPPING, *Soc.* **65**, 484); Kp_{760}: 225° (Zers.) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 834). D^{21}: 1,135 (T.). — Beim Erwärmen der Lösung in Petroläther mit $AlCl_3$ entstehen Hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 360) und 2-[α-Chlor-γ-phenyl-α-propenyl]-hydrindon-(1) (?) (Bd. VII, S. 508) (K.). Hydrindon-(1) entsteht auch beim Erwärmen von Hydrozimtsäurechlorid mit $FeCl_3$ in CS_2 (W., *A.* **323**, 255).

Amid $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von hydrozimtsaurem Ammoniak auf 230° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2740). Beim Einleiten von NH_3-Gas in geschmolzene Hydrozimtsäure bei 180—200° (WEERMAN, JONGKEES, *R.* **25**, 241). Aus

Äthyl-phenyl-keton und gelbem wäßr. Schwefelammonium bei 210° unter Druck, neben der Säure (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 196). — Nadeln (aus Wasser). F: 105° (A. W. H.), 104° (WI., M.), 103° (TAVERNE, *R.* **16**, 255). Leicht löslich in Alkohol und Äther (WI., M.). — Läßt man absol. Salpetersäure kurze Zeit und unter Eiskühlung auf das Amid einwirken, so entsteht 4-Nitro-hydrozimtsäure-amid (T., *R.* **16**, 255); bei gewöhnlicher Temp. und bei längerer Einwirkungsdauer entsteht neben Stickoxydul 2.4-Dinitro-hydrozimtsäure (T., *R.* **17**, 195). Gibt mit alkal. Natriumhypochloritlösung je nach den Bedingungen β-Phenäthylamin oder N.N'-Bis-β-phenäthyl-harnstoff (WEE., J.). Liefert mit Brom und methylalkoholischem Natriummethylat N-β-Phenäthyl-carbamidsäure-methylester, analog mit Natriumäthylat N-β-Phenäthyl-carbamidsäure-äthylester (WEE., J.).

Monomethylamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrozimtsäurechlorid und Methylamin in Gegenwart von Kalilauge (TAVERNE, *R.* **16**, 39). — Krystalle (aus Äther). F: 59—60°; leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in Wasser (T., *R.* **16**, 39). — Durch Einw. von absol. Salpetersäure in der Kälte entsteht 4-Nitro-hydrozimtsäure-monomethylamid (T., *R.* **16**, 40); bei gewöhnlicher Temp. entstehen Stickoxydul, Methylnitrat und 2.4-Dinitro-hydrozimtsäure (T., *R.* **17**, 195).

Dimethylamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Monomethylamid (s. o.) (T., *R.* **16**, 42). — Sirupöse Flüssigkeit. Wird nicht fest bei —50°; Kp_{10}: 162°; Kp_{33}: 181°; D^{17}: 1,0374 (T., *R.* **16**, 42). — Durch Einw. von absol. Salpetersäure in der Kälte entsteht 4-Nitro-hydrozimtsäure-dimethylamid (T., *R.* **16**, 42); bei gewöhnlicher Temp. entsteht Dimethylnitramin (Bd. IV, S. 85) und 2.4-Dinitro-hydrozimtsäure (T., *R.* **17**, 195).

N-Benzoyl-hydrozimtsäureamid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzonitril und Hydrozimtsäure bei 250° (COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 7). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

[β-Phenyl-propionyl]-aminoessigsäure, [β-Phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Hydrozimtsäurechlorid und Glykokoll in Gegenwart von Natronlauge (DAKIN, *C.* **1908 II**, 965). Durch Reduktion von Cinnamoylglycin mit Natriumamalgam (D., *C.* **1909 I**, 654). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114.

Hydrozimtsäure-nitril $C_9H_9N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) mit Wasserdampf durch Spaltung des darin enthaltenen Glykosids Glykonasturtiin (Syst. No. 4776) (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 520; vgl. GADAMER, *B.* **32**, 2339; *Ar.* **237**, 510). Beim Behandeln von Hydrozimtaldoxim (Bd. VII, S. 305) mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (DOLLFUS, *B.* **26**, 1971). — Flüssig. Kp: 261° (korr.); D^{18}: 1,0014 (A. W. H.).

Hydrozimthydroxamsäure, N-[β-Phenyl-propionyl]-hydroxylamin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH){:}N \cdot OH$. *B.* Aus Hydrozimtsäureäthylester (S. 511) durch salzsaures Hydroxylamin in Methylalkohol und absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 197). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzol). F: 78°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — Reagiert sauer. Gibt mit $FeCl_3$ kirschrote Färbung. — $CuC_9H_{11}O_3N$. Grüner Niederschlag. Leicht löslich in Mineralsäuren und Eisessig, unlöslich in verd. Essigsäure.

Hydrozimthydroxamsäure-acetat, O-Acetyl-N-[β-phenyl-propionyl]-hydroxylamin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH){:}N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrozimthydroxamsäure mit Acetanhydrid bei 100° (TH., P., *A.* **309**, 199). — Tafeln (aus Wasser). F: 99°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure. Beim Erwärmen der Lösung des Kaliumsalzes entsteht N.N'-Di-β-phenäthyl-harnstoff. — Ammoniumsalz. Nadeln. — $KC_{11}H_{12}O_3N$. Nadeln (aus Alkohol durch Äther).

Hydrozimthydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-[β-phenyl-propionyl]-hydroxylamin $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH){:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrozimthydroxamsäure, gelöst in Wasser, und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (TH., P., *A.* **309**, 199). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. Löslich in Alkohol, etwas löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Hydrozimtsäure-hydrazid, [β-Phenyl-propionyl]-hydrazin $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Hydrozimtsäure-äthylester und Hydrazinhydrat in der Hitze (CURTIUS, JORDAN, *J. pr.* [2] **64**, 300). — Nadeln (aus Wasser). F: 103°. Destilliert bei 305° unter teilweiser Zersetzung. In Alkohol sehr leicht löslich, in kaltem Wasser und Äther schwer löslich. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Wird durch konz. Säuren und Alkalien gespalten. Liefert mit Jod in Alkohol N.N'-Bis-[β-phenyl-propionyl]-hydrazin. — $C_9H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich.

Hydrozimtsäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-[β-phenyl-propionylhydrazon] $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrozimtsäure-hydrazid und Aceton beim Erwärmen (C., J., *J. pr.* [2] **64**, 304). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 93°. In Äther leicht löslich, in Wasser schwer löslich. — Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Hydrozimtsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[β-phenyl-propionylhydrazon] $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Blätter (aus Alkohol). F: 132,5°; in Äther leicht löslich (C., J., *J. pr.* [2] **64**, 302).

Hydrozimtsäure-[2-oxy-benzalhydrazid], Salicylaldehyd-[β-phenyl-propionylhydrazon] $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148,5°; leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser (C., J., *J. pr.* [2] **64**, 302).

N.N'-Bis-[β-phenyl-propionyl]-hydrazin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Aus Hydrozimtsäure-hydrazid beim Stehen der salzsauren Lösung oder besser durch Jod in alkoh. Lösung (C., J., *J. pr.* [2] **64**, 304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. In Eisessig löslich, in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Acetessigester-[β-phenyl-propionylhydrazon] $C_{15}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrozimtsäure-hydrazid, gelöst in Wasser, beim Schütteln mit der berechneten Menge Acetessigester (C., J., *J. pr.* [2] **64**, 303). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 95°. In Äther sehr leicht löslich, in Benzol leicht, in Wasser unlöslich.

Hydrozimtsäure-azid $C_9H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus dem salzsauren Hydrozimtsäure-hydrazid in wäßr. Lösung durch $NaNO_2$ (C., J., *J. pr.* [2] **64**, 305). — Krystallpulver (aus Äther). Riecht stechend. In Alkohol und Äther sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. — Verpufft beim Erwärmen. Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol N-β-Phenäthyl-urethan, mit Wasser N.N'-Di-β-phenäthyl-harnstoff.

β-[2-Chlor-phenyl]-propionsäure, 2-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2037). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F: 96,5°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

β-[3-Chlor-phenyl]-propionsäure, 3-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2039) oder mit Natriumamalgam (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1892). — Blättchen (aus Petroläther). F: 77—78° (G., H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (G., H.). — Liefert beim Lösen in heißer konzentrierter Schwefelsäure Chlor-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 361) (v. M., R.; vgl. MIERSCH, *B.* **25**, 2115).

β-[4-Chlor-phenyl]-propionsäure, 4-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 4-Chlor-zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2040). Aus 4-Amino-hydrozimtsäure, Salzsäure, Natriumnitrit und Kupferpulver (MIERSCH, *B.* **25**, 2112). — F: 124° (G., H.), 122° (M.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (G., H.). — Liefert bei der Behandlung mit heißer Schwefelsäure 6-Chlor-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 361) (M.).

β-Chlor-β-phenyl-propionsäure, β-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen einer konz. wäßr. Lösung von inakt. β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) mit rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* **147**, 95; vgl. ERLENMEYER sen., *B.* **12**, 1610). Bei zweijährigem Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten, essigsauren Lösung von Zimtsäure (ERL. sen., *B.* **14**, 1867; vgl. LIEBERMANN, *B.* **23**, 152). Bei 3—4-tägiger Einw. von bei 0° gesättigter Salzsäure auf LIEBERMANNS Isozimtsäure (F: 57°) (LIEB., *B.* **23**, 152). — Blättchen. F: 126° (GL.). — Spaltet sich mit Alkali oder beim Erhitzen in HCl und Zimtsäure (GL.). Wird von Soda schon in der Kälte in CO_2, HCl und Styrol zerlegt (ERL. sen.).

α.β-Dichlor-β-phenyl-propionsäuren, α.β-Dichlor-hydrozimtsäuren $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende α.β-Dichlor-β-phenyl-propionsäure, Zimtsäuredichlorid*** $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$.

α) ***Rechtsdrehendes Zimtsäuredichlorid*** $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Man impft die alkoh. Lösung des Strychninsalzes des inaktiven Zimtsäuredichlorids (S. 514) mit einem Krystall des Strychninsalzes des rechtsdrehenden Zimtsäuredibromids (S. 517); man zerlegt das auskrystallisierte Strychninsalz des rechtsdrehenden Zimtsäure-

dichlorids durch Salzsäure (LIEBERMANN, FINKENBEINER, *B.* **26**, 833; F., *B.* **27**, 889). — $[\alpha]_D$: + 67,3° [1]) (L., F.).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ = $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung des rechtsdrehenden Zimtsäuredichlorids (FINKENBEINER, *B.* **27**, 890). — F: 100—101°. $[\alpha]_D$: + 61,9° (in Alkohol).

β) ***Linksdrehendes Zimtsäuredichlorid*** $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Das Strychninsalz läßt sich aus der Mutterlauge des Strychninsalzes des rechtsdrehenden Zimtsäuredichlorids isolieren; man zerlegt es in üblicher Weise (LIEBERMANN, FINKENBEINER, *B.* **26**, 833). — $[\alpha]_D$: — 65,9° [1]) (F., *B.* **27**, 889).

γ) ***Inakt. Zimtsäuredichlorid*** $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) und rauchender Salzsäure bei 40° bis 50° (GLASER, *A.* **147**, 91). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimtsäure in CS_2 (ERLENMEYER sen., *B.* **14**, 1867; *A.* **289**, 260). — *Darst.* Man suspendiert 60 g feingepulverte Zimtsäure in 480 g Schwefelkohlenstoff und leitet in die Mischung im direkten Sonnenlicht ohne besondere Kühlung Chlor ein; sobald sich die Lösung stark grüngelb gefärbt hat, schüttelt man kräftig, bis Entfärbung eingetreten ist, leitet von neuem Chlor ein und verfährt wie oben usw., bis etwas mehr als die theoretische Menge Chlor zugegeben ist; das Zimtsäuredichlorid scheidet sich fast vollständig aus (LIEBERMANN, FINKENBEINER, *B.* **28**, 2235). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **7**, 274; *J.* **1882**, 363; FOCK, *B.* **28**, 2244; *Z. Kr.* **29**, 287; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 581). Krystallographisches s. auch RICHARZ, zitiert bei ERL. jun., *Bio. Z.* **34** [1911], 362. F: 167—168° (L., FI.), 162—164° (Bräunung) (ERL. sen., *B.* **14**, 1867). 100 Tle. Benzol lösen bei 21° 2,3 Tle. Säure; schwer löslich in CS_2 und CCl_4, mäßig in Chloroform (L., FI.). — Versuch einer Spaltung in aktive Komponenten mit Hilfe von Mikroorganismen: STAVENHAGEN, *B.* **27**, 456. Zimtsäuredichlorid gibt, mit Zink und Alkohol behandelt, Zimtsäure (L., FI.). Wird durch Sodalösung fast quantitativ in CO_2, HCl und ω-Chlor-styrol (Bd. V, S. 476) gespalten (ERL. sen., *B.* **14**, 1868; BILTZ, *A.* **296**, 266). Liefert mit Alkali ein Gemisch der höher (bei 137°) und der niedriger (bei 110—111°) schmelzenden Form der α-Chlor-β-phenyl-acrylsäure (α-Chlor-zimtsäure bezw. Allo-α-chlor-zimtsäure) (S. 595, 596), das überwiegend aus ersterer besteht (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 106).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus inaktivem Zimtsäuredichlorid und methylalkoholischer Salzsäure (FINKENBEINER, *B.* **27**, 890; SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 106). Bei der Einw. von Chlor in CCl_4 auf Zimtsäure-methylester im Sonnenlicht (MICHAEL, SMITH, *Am.* **39**, 25). — Krystalle. Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **28**, 2246; *Z. Kr.* **29**, 287; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 581). F: 100—101° (FI.), 101° (SU., J.).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. Zimtsäuredichlorid durch Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 107). — Prismen (aus Petroläther). F: 30—31°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Chlorid $C_9H_7OCl_3 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Zimtsäurechlorid in CCl_4 im hellen Sonnenlicht (MICHAEL, SMITH, *Am.* **39**, 26). — Nadeln (aus Petroläther). F: 54—55°. Sehr leicht löslich in CS_2, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, löslich in Äther, heißem Petroläther, schwer löslich in kaltem Petroläther. — Ist gegen Wasser ziemlich beständig und wird erst bei 10-stdg. Schütteln vollständig in Zimtsäuredichlorid übergeführt.

b) ***Niedrigschmelzende α.β-Dichlor-β-phenyl-propionsäure, Allozimtsäuredichlorid*** $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von Allozimtsäure (F: 68°) in eine Lösung von Chlor in CS_2, neben viel Zimtsäuredichlorid (LIEBERMANN, *B.* **27**, 2041). Entsteht immer bei der Einw. von Chlor in CCl_4 auf Zimtsäure neben Zimtsäuredichlorid, am reichlichsten bei Abwesenheit von violettem Licht (MICHAEL, SMITH, *Am.* **39**, 22). — *Darst.* Man leitet in ein Gemisch von 60 g Zimtsäure und 750 g CCl_4 unter sorgfältiger Kühlung bei Lichtabschluß 1 Mol.-Gew. Chlor (31 g) auf einmal ein und läßt das Gemisch bei völliger Ruhe 8—14 Tage im Eisschrank stehen. Man verdunstet die Lösung über Paraffin und Natronkalk im Dunkeln im Vakuumexsiccator (L., FINKENBEINER, *B.* **28**, 2236). — Tafeln (aus Chloroform + Ligroin). Rhombisch bipyramidal (FOCK, *B.* **28**, 2244; *Z. Kr.* **29**, 287; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 583). F: 84—86° (L., FI.). 100 Tle. Benzol lösen bei 21° 43,1 Tle.; sehr leicht löslich in Chloroform, CS_2 und CCl_4 (L., FI.). — Liefert mit Zink und Alkohol Zimtsäure (L., FI.). Beim Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak oder überschüssiger Soda entsteht ω-Chlor-styrol (Bd. V, S. 476) (leichter als beim Zimtsäuredichlorid) (L., FI.).

---

[1]) Wahrscheinlich in 12—15%iger alkoh. Lösung (vgl. L., *B.* **26**, 248).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlor in CCl_4 auf Zimtsäure-methylester bei Ausschluß von Licht (MICHAEL, SMITH, *Am.* **39**, 25; vgl. LIEBERMANN, FINKENBEINER, *B.* **28**, 2239, 2242). — Öl.

α.α.β-Trichlor-β-phenyl-propionsäure, α.α.β-Trichlor-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des α.α.β-Trichlor-hydrozimtaldehyds (Bd. VII, S. 305) mit CrO_3 in Eisessiglösung (CHARON, DUGOUJON, *C. r.* **136**, 1073). — F: 112°.

β-[2-Brom-phenyl]-propionsäure, 2-Brom-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* **15**, 2295). — Schuppen (aus verd. Eisessig). F: 98—99° (G.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, mäßig löslich in CS_2 (G.). — Wird durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure zu 4-Brom-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 362) kondensiert (MIERSCH, *B.* **25**, 2110).

β-[3-Brom-phenyl]-propionsäure, 3-Brom-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GABRIEL, *B.* **15**, 2215). — Prismen (aus wäßr. Essigsäure). F: 74,5—75° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol (G.). — Wird durch konz. Schwefelsäure zu Brom-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 362) kondensiert (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1890; vgl. MIERSCH, *B.* **25**, 2113).

β-[4-Brom-phenyl]-propionsäure, 4-Brom-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf trockne Hydrozimtsäure in der Kälte (GLASER, *A.* **143**, 341; vgl. GÖRING, *J.* **1877**, 858). Bei der Einw. von Bromwasser auf die heiße wäßr. Lösung von Hydrozimtsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1683). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136° (GL.). $Kp_{ca.\ 30}$: 250° (GL.). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Äther, Benzol und CS_2 (GL.). — Liefert bei der Oxydation 4-Brom-benzoesäure (GL., BUCHANAN, *Z.* **1869**, 197). Wird durch konz. Schwefelsäure zu 6-Brom-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 362) kondensiert (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1891). — $AgC_9H_8O_2Br$. Amorpher Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° unter Abscheidung von AgBr (GL.). — $Ba(C_9H_8O_2Br)_2$ (bei 100°). Warzen (GL.).

β-Brom-β-phenyl-propionsäure, β-Brom-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von inakt. β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GLASER, *A.* **147**, 96). Bei mehrtägigem Stehen von Zimtsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, BINDER, *A.* **195**, 132) oder bei kurzem Erwärmen von Zimtsäure mit Eisessig, der vorher mit HBr gesättigt wurde (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* **11**, 1221). Aus der LIEBERMANNschen Isozimtsäure (F: 57°) mit Bromwasserstoffsäure (LIEBERMANN, *B.* **23**, 152). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *B.* **12**, 538; *Z. Kr.* **3**, 390; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 581). F: 137° (F., BI.). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und Äther, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff (F., BI.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in HBr und Zimtsäure (F., BI.). Beim Kochen mit Wasser entstehen HBr, Zimtsäure und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure, neben wenig CO_2 und Styrol (F., BI.). Kalte Sodalösung bewirkt wesentlich Spaltung in CO_2, HBr und Styrol; daneben werden nur wenig Zimtsäure und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure gebildet (F., BI.). β-Brom-β-phenyl-propionsäure gibt bei Behandlung mit Ammoniak unter Kühlung β-Oxy-β-phenyl-propionsäureamid (Syst. No. 1073) (POSNER, *B.* **38**, 2319; vgl. FITTIG, POSEN, *A.* **195**, 144; DAKIN, *C.* **1909** II, 641) neben Styrol (F., POSEN). Reagiert mit Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von β.β-Diphenyl-propionsäure (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100).

α-Brom-β-phenyl-propionsäuren, α-Brom-hydrozimtsäuren $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver α-Brom-β-phenyl-propionsäure und Chinin (oder weniger gut Brucin) erhält man in alkoh. Lösung zunächst das Salz der linksdrehenden α-Brom-β-phenyl-propionsäure; aus der Mutterlauge gewinnt man durch Übersättigen mit Schwefelsäure und Ausäthern die rechtsdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure, noch mit inaktiver Säure verunreinigt. Letztere krystallisiert nach dem Impfen mit inaktiver Säure bei mehrtägigem Stehen bei 0° aus und wird abfiltriert (E. FISCHER, CARL, *B.* **39**, 4002). Optisch nicht einheitliche rechtsdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure (enthaltend ungefähr 13% des optischen Antipoden) entsteht, wenn man zu einer Lösung von bromwasserstoffsaurer rechtsdrehender α-Amino-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1905) in 25%iger Bromwasserstoffsäure Brom gibt und in die Lösung bei —10° Stickoxyd einleitet oder wenn man eine eiskalte, konz. wäßr. Lösung von $NaNO_2$ zu einer Lösung von bromwasserstoffsaurer rechtsdrehender

α-Amino-β-phenyl-propionsäure in 25%iger Bromwasserstoffsäure tropfen läßt (E. F., SCHOELLER, *A.* **357**, 11). — Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20}$: + 7,9° (E. F., C.). — Erfährt schon bei gewöhnlicher Temp. langsam Racemisierung (E. F., *B.* **40**, 503 Anm.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Stickoxyd in Gegenwart von Brom auf linksdrehenden α-Amino-β-phenyl-propionsäure-äthylester in 20%iger Bromwasserstoffsäure unter Kühlung (E. F., SCH., *A.* **357**, 14). — Flüssigkeit. Rechtsdrehend. Wurde nicht in reinem Zustand erhalten.

Chlorid $C_9H_8OClBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot COCl$ (optisch nicht einheitlich; enthält mindestens 25% Racemkörper). *B.* Aus optisch nicht einheitlicher rechtsdrehender α-Brom-β-phenyl-propionsäure in Äther mittels PCl_5 (E. F., SCH., *A.* **357**, 16). — Öl. $Kp_{0,25}$: ca. 90°. Riecht stechend.

Rechtsdrehende [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-aminoessigsäure, rechtsdrehendes [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (vielleicht optisch nicht ganz einheitlich). *B.* Aus dem optisch nicht einheitlichen Chlorid der rechtsdrehenden α-Brom-β-phenyl-propionsäure (siehe vorhergehenden Artikel), Glykokoll und Natronlauge bei 0° (E. F., SCH., *A.* **357**, 17). — Nadeln (aus Äther + Petroläther oder aus Wasser). Schmilzt nicht ganz scharf bei 145—146° (korr.). Leicht löslich in Äther, Essigester, Alkohol, Aceton, Chloroform, löslich in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: + 14,65° (in absol. Alkohol; 0,2317 g in 5,3832 g Lösung; D_4^{20}: 0,8087). — Gibt mit wäßr. Ammoniak Cinnamoylglycin und rechtsdrehendes [α-Amino-β-phenyl-propionyl]-glycin.

b) ***Linksdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver α-Brom-β-phenyl-propionsäure erhält man mit Chinin oder Brucin das Salz der linksdrehenden α-Brom-β-phenyl-propionsäure (s. unter a); man zerlegt das Salz in alkoh. Lösung mit verd. Salzsäure (E. FISCHER, CARL, *B.* **39**, 4000). — Konnte nicht krystallisiert erhalten werden; $[\alpha]_D^{20}$: — 8,3° (E. F., C.). — Erfährt schon bei gewöhnlicher Temp. langsam Racemisierung (E. F., *B.* **40**, 503 Anm.). Gibt mit wäßr. Ammoniak rechtsdrehende α-Amino-β-phenyl-propionsäure (E. F., C.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (optisch nicht einheitlich). *B.* Aus (optisch nicht einheitlicher) linksdrehender α-Brom-β-phenyl-propionsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (E. F., SCHOELLER, *A.* **357**, 16). — Flüssigkeit. α: —15,5° (l = 10 cm), umgerechnet auf reinen Ester: —24°.

c) ***Inakt. α-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Benzylbrommalonsäure unter 10—15 mm Druck im Ölbade auf 105° und destilliert, sobald die Gasentwicklung nachläßt, bei einem Druck von 0,2—0,5 mm (E. FISCHER, CARL, *B.* **39**, 3999; vgl. auch E. F., *B.* **37**, 3064). — An der Luft zerfließende Nadeln. F: ca. 48—49°; $Kp_{0,2}$: 138—141° (korr.); D^{21}: 1,48; schwer löslich in Wasser und Petroläther, löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Essigester (E. F., C.). — Beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$ entsteht α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (E. F., ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4891). Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht Zimtsäure (E. F.). Gibt mit wäßr. 25%igem Ammoniak α-Amino-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1905) (E. F.). Greift die Haut an unter Ekzembildung (E. F., C.).

Inakt. α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid $C_9H_8OClBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot COCl$. *B.* Aus α-Brom-β-phenyl-propionsäure und PCl_5 (E. F., *B.* **37**, 3065). — Öl. Kp_{12}: 132° bis 133° (korr.).

Inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-aminoessigsäure, inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll und α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (E. F., BLANK, *A.* **354**, 2). — Prismen oder Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 149° (korr.). Löslich in 20 Tln. heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton und warmem Äther. — Gibt mit wäßr. Ammoniak inaktives [α-Amino-β-phenyl-propionyl]-glycin und Cinnamoylglycin.

Inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-glycyl-glycin $C_{13}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem Glycylglycin und α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid in alkal. Lösung bei 0° (E. F., *B.* **37**, 3066). — Prismen (aus Wasser). F: 157—158° (korr.). Löst sich in ca. 8 Tln. heißem Wasser; sehr leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Chloroform. — Gibt mit 25%igem Ammoniak bei Zimmertemperatur neben Cinnamoylglycylglycin [α-Amino-β-phenyl-propionyl]-glycylglycin.

Inakt. α-[α-Brom-β-phenyl-propionylamino]-propionsäure, inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-alanin $C_{12}H_{14}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (vielleicht ein Gemisch von 2 diastereoisomeren Formen). *B.* Aus dl-Alanin und inaktivem α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (E. F., BLANK, *A.* **354**, 5).

— Prismen (aus Essigester). F: 193° (korr.) (Zers. und Gasentw.). 100 Tle. heißen Wassers lösen ca. 1,5 Tle., 100 Tle. kalten Wassers ca. 0,5 Tle. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Essigester, Alkohol und Aceton.

Inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-leucin A $C_{15}H_{20}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. Leucin und inakt. α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge, neben dem diastereoisomeren [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-leucin B; man trennt durch Auskochen mit Benzol, in welchem [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-leucin A unlöslich ist (E. F., BLANK, *A.* **354**, 8). — Blättchen (aus Toluol). Beginnt gegen 155° zu sintern, schmilzt bei 166,5° (korr.). 100 Tle. siedenden Wassers lösen ca. 0,25 Tle.; löslich in siedendem Toluol, leicht löslich in warmem Alkohol und Äther.

Inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-leucin B $C_{15}H_{20}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Benzol). Beginnt bei 138° zu sintern, schmilzt bei 148° (korr.); 100 Tle. siedenden Wassers lösen ca. 0,5 Tle.; leicht löslich in heißem Benzol, Toluol, heißem Äther, Alkohol, fast unlöslich in Petroläther (E. F., BLANK, *A.* **354**, 8).

α-Chlor-β-brom-β-phenyl-propionsäure, α-Chlor-β-brom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Druckrohr bei 50—60° (GLASER, *A.* **147**, 93; ERLENMEYER sen., *A.* **289**, 261; STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 37). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *J.* **1882**, 363; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 582). F: 184,5° (E. sen.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser leichter als die β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionsäure in ω-Chlor-styrol (Bd. V, S. 476), HBr und CO_2 sowie wenig α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure und Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) (ST.).

β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionsäure, β-Chlor-α-brom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure und höchstkonzentrierter Salzsäure bei 100° (GLASER, *A.* **147**, 94; ERLENMEYER sen., *A.* **289**, 261; STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 34). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *J.* **1882**, 363; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 582). F: 182° (E. sen.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure und HCl sowie wenig Phenylacetaldehyd und ω-Brom-styrol (ST.).

[β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionyl]-aminoessigsäure, [β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{11}O_3NClBr = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von [α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionyl]-glycin mit konz. Salzsäure (DAKIN, *C.* **1909** I, 654). — Stark lichtbrechende Prismen. F: 203—204° (Zers.).

α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäuren, α.β-Dibrom-hydrozimtsäuren $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäure, Zimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$.

α) ***Rechtsdrehendes Zimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt eine Suspension von 11 g (1 Mol.-Gew.) Strychnin in 200 ccm absol. Alkohol in eine Lösung von 20 g inakt. Zimtsäuredibromid (2 Mol.-Gew.) in 400 ccm absol. Alkohol ein; es krystallisiert das neutrale Strychninsalz des rechtsdrehenden Zimtsäuredibromids aus, während das linksdrehende Zimtsäuredibromid in Lösung bleibt. Man zerlegt das auskrystallisierte Salz mit Salzsäure und äthert das rechtsdrehende Zimtsäuredibromid aus. Durch Wiederholung des Verfahrens läßt sich die Drehung erhöhen. Aus der Mutterlauge des Strychninsalzes des rechtsdrehenden Zimtsäuredibromids isoliert man das linksdrehende Zimtsäuredibromid (LIEBERMANN, *B.* **26**, 246; L., HARTMANN, *B.* **26**, 829, 1664). Man impft die Lösung von 20 g inakt. Zimtsäuredibromid und 11,2 g Strychnin in 312 ccm Alkohol mit einem Krystallsplitter des Strychninsalzes der rechtsdrehenden Säure; die aus dem auskrystallisierten Salz isolierte Säure wird mehrmals der gleichen Behandlung unterworfen (L., HA., *B.* **26**, 829). Man löst 10 g Brucin (1 Mol.-Gew.) und 13,2 g inakt. Zimtsäuredibromid (2 Mol.-Gew.) in 280 ccm absol. Alkohol, krystallisiert das ausgeschiedene Brucinsalz des rechtsdrehenden Zimtsäuredibromids wiederholt aus absol. Alkohol um und setzt schließlich die Säure daraus in Freiheit (HIRSCH, *B.* **27**, 887). — $[\alpha]_D$: + 67—67,5°[1]) (L., HA., *B.* **26**, 829).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der mit Chlorwasserstoff gesättigten methylalkoholischen Lösung des rechtsdrehenden Zimtsäuredibromids im Druckrohr auf dem Wasserbad (L., HA., *B.* **26**, 832). — F: 115°. $[\alpha]_D$: + 56,8° (in Äther + Chloroform).

---

[1]) Wahrscheinlich in 12—15%iger alkoh. Lösung (vgl. L., *B.* **26**, 248; **27**, 2045).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus CS_2). F: 71°; $[\alpha]_D$: +59,1° (L., HA., *B.* **26**, 832, 1666).

β) ***Linksdrehendes Zimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Man impft die Lösung von 20 g inakt. Zimtsäuredibromid und 11,2 g Strychnin in 312 ccm Alkohol mit einem Krystallsplitter des Strychninsalzes des linksdrehenden Zimtsäuredibromids; die aus dem ausgeschiedenen Salz isolierte Säure wird mehrmals derselben Behandlung unterworfen (L., HA., *B.* **26**, 829). Man löst 23 g inakt. Zimtsäuredibromid (1 Mol.-Gew.) und 23 g Cinchonidin (1 Mol.-Gew.) in 500 ccm Benzol, kocht das auskrystallisierte Salz des linksdrehenden Zimtsäuredibromids wiederholt mit Benzol aus, macht die Säure frei und bindet sie erneut an Cinchonidin usw. (HIRSCH, *B.* **27**, 888). Vgl. ferner den Artikel Rechtsdrehendes Zimtsäuredibromid. — $[\alpha]_D$: −65,7°[1]) (L., HA., *B.* **26**, 829), −68,3° (ERLENMEYER jun., *B.* **39**, 790). — Liefert beim Kochen mit Wasser linksdrehende α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (ERL. jun., *Bio. Z.* **97** [1919], 216 Anm.).

γ) ***Inakt. Zimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf Zimtsäure in der Kälte (A. SCHMITT, *A.* **127**, 320). Aus Zimtsäure und der entsprechenden Menge Brom in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* **195**, 140; MICHAEL, *B.* **34**, 3664) oder in Äther (MI., *J. pr.* [2] **52**, 292). Neben Allozimtsäuredibromid bei der Einw. von Brom auf Allozimtsäure in CS_2 (LIEBERMANN, *B.* **27**, 2039). Aus α-Brom-zimtsäure, gelöst in Eisessig, und Bromwasserstoff (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 55). Beim Erwärmen von α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GLASER, *A.* **147**, 91). Aus β.γ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure-methylester (Syst. No. 953) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton (MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **68**, 529). Durch Oxydation von γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure-dimethylester (Syst. No. 989) mit Chromsäure in Eisessig (HINRICHSEN, *B.* **37**, 1125). Aus γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-cyan-α-butylen-α-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 989) durch Oxydation in essigsaurer Lösung durch Chromsäure (PICCININI, *C.* **1905** II, 622). — *Darst.* Man setzt 100—200 g fein pulverisierte Zimtsäure 3 Tage im Exsiccator über Schwefelsäure den Dämpfen eines geringen Überschusses von Brom aus (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 669). — Krystalle (aus Chloroform). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *Z. Kr.* **3**, 391; FOCK, *B.* **28**, 2243; *Z. Kr.* **29**, 287; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 581). Über krystallographisches Verhalten s. auch RICHARZ, *B.* **42**, 2668; *Bio. Z.* **34** [1911], 358. F: 195° (GL., *A.* **247**, 92; HI.), 199° (PI.), 201° (STO.), 203—204° (MI., L.); zersetzt sich nahe beim Schmelzpunkte (GL., *A.* **147**, 92). Leicht löslich in Äther und Alkohol (SCHM.), sehr schwer in CS_2 (FI., BI.). — Spaltung in die aktiven Komponenten mit Hilfe von Strychnin: L. MEYER, *B.* **25**, 3121; LIEBERMANN, *B.* **26**, 246, 1662; LIE., HARTMANN, *B.* **26**, 829, 1664, mit Hilfe von Cinchonidin: HIRSCH, *B.* **27**, 888. Gibt beim Kochen mit Wasser CO_2, Zimtsäure, α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, Phenylacetaldehyd und ω-Brom-styrol (GL., *A.* **147**, 84; *A.* **154**, 168; ERL. sen., *B.* **13**, 306). Sodalösung bewirkt in der Kälte langsam Bildung von ω-Brom-styrol; sie wird durch überschüssige Soda verzögert (FI., KAST, *A.* **206**, 33; vgl. SUDBOROUGH, THOMSON, *Soc.* **83**, 682). Zimtsäuredibromid liefert bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Alkalilauge in der Hauptsache Allo-α-brom-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ (F: 120°) (S. 600) neben α-Brom-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ (F: 131°) (S. 599); daneben entsteht, besonders bei Anwendung höherer Temperatur und schwacher wäßr. Alkalilauge ω-Brom-styrol (SU., TH., *Soc.* **83**, 673; vgl. GL., *A.* **143**, 331). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge in der Kälte entsteht außer α-Brom-zimtsäure und Allo-α-brom-zimtsäure auch etwas Allo-β-brom-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$ (F: 159—160°) (S. 598) (SU., TH., *Soc.* **83**, 1155). Wäßr. Ammoniak gibt im wesentlichen ω-Brom-styrol (SU., TH., *Soc.* **83**, 681). Auch beim Kochen mit Kaliumacetat und Alkohol entsteht ω-Brom-styrol (STRAUS, *B.* **42**, 2878). Geht beim Kochen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol in den Methylester über; ein Ersatz von Brom durch Methoxyl findet nicht statt (WERNER, SCHORNDORFF, *B.* **39**, 31). Bei der Zersetzung durch organische Basen (Trimethylamin, Diäthylanilin, Alkaloide) entsteht neben ω-Brom-styrol und Allo-α-brom-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ (F: 120°) (S. 600) auch α-Brom-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ (F: 131°) (S. 599) in beträchtlicher Menge (JAMES, SUDBOROUGH, *Soc.* **95**, 1544). — $NaC_9H_7O_2Br_2$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (A. SCHMITT, *A.* **127**, 324; vgl. FITTIG, BINDER, *A.* **195**, 143). — $Ba(C_9H_7O_2Br_2)_2$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (A. SCHM.).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäure-methylester und Brom in Äther (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* **11**, 1220) oder in Tetrachlorkohlenstoff (MICHAEL, *B.* **34**, 3663; *Am.* **39**, 28) oder in Schwefelkohlenstoff (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 670). Aus Zimtsäuredibromid mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (S., TH.). — Tafeln (aus CS_2). Monoklin prismatische (BODEWIG, *Z. Kr.* **3**, 392; FOCK, *B.* **28**, 2245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 584). F: 117° (A., K., *B.* **11**, 1220; S., TH.). — Liefert bei Einw. von

---

[1]) Wahrscheinlich in 12—15% alkoh. Lösung (vgl. L., *B.* **26**, 248; **27**, 2045.

Alkalien α-Brom-zimtsäure und Allo-α-brom-zimtsäure, erstere als Hauptprodukt (S., Th.). Gibt mit Silberbenzoat in Toluol α.β-Dibenzoyloxy-β-phenyl-propionsäure-methylester (F: 113,5°) (Syst. No. 1107) (A., K., *B.* **12**, 538).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtsäure-äthylester und Brom in Äther (Anschütz, Kinnicutt, *B.* **11**, 1220; **12**, 538) oder in Schwefelkohlenstoff (Sudborough, Thompson, *Soc.* **83**, 671). Aus Zimtsäuredibromid mit Ag_2O und Äthyljodid (Su., Th.). — Tafeln. Monoklin prismatisch (Bodewig, *Z. Kr.* **3**, 392; Fock, *B.* **28**, 2246; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 584). F: 69° (An., K., *B.* **11**, 1221), 74—75° (Aronstein, Holleman, *B.* **22**, 1181), 75—76° (Su., Th.). Magnetische Susceptibilität: Pascal, *Bl.* [4] **5**, 1118. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge α-Brom-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ (F: 131°) (S. 599) und Allo-α-brom-zimtsäure (F: 120°) (S. 600), erstere als Hauptprodukt (Su., Th.). Beim 4-stdg. Kochen mit $3^1/_2$ Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge entsteht Phenylpropiolsäure (Liebermann, Sachse, *B.* **24**, 4113 Anm. 1). Gibt bei der Behandlung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung als Hauptprodukt β-Äthoxy-zimtsäure-äthylester (Syst. No. 1081) (Leighton, *Am.* **20**, 136). Beim Kochen mit $AgNO_3$ und Alkohol entsteht α-Brom-β-nitro-β-phenyl-propionsäure-äthylester (S. 523) (Kinnicutt, Moore, *Am.* **13**, 204). Beim Kochen mit Silberbenzoat in Toluol entsteht α.β-Dibenzoyloxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester (F: 109°) (Syst. No. 1107) (An., Ki., *B.* **11**, 1221; **12**, 539). Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid werden β.β-Diphenyl-propionsäure-äthylester und Phenyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton (Bd. VII, S. 524) erhalten (Kohler, Johnstin, *Am.* **33**, 43).

Propylester $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäure-propylester und Brom in Äther oder CS_2 in der Kälte (Anschütz, Kinnicutt, *B.* **12**, 538). — F: 23°.

Isobutylester $C_{13}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Anlagerung von Brom an Zimtsäure-isobutylester in CS_2-Lösung (Sudborough, Thompson, *Soc.* **83**, 676). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59—60°. Löslich in Chloroform, CS_2, Petroläther. — Liefert bei Einw. von Alkalien α-Brom-zimtsäure und Allo-α-brom-zimtsäure, erstere als Hauptprodukt.

[l-Menthyl]-ester $C_{19}H_{26}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Zimtsäure-[l-menthyl]-ester und Brom in Chloroform (Cohen, Whiteley, *Soc.* **79**, 1308). — Nadeln (aus Eisessig). F: 84°.

Phenylester $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäure-phenylester und Brom, gelöst in CS_2 (Liebermann, Hartmann, *B.* **25**, 958). — Nadeln (aus CS_2). F: 127°.

Ester des Koprosterins $C_{36}H_{54}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_{27}H_{47}$ s. bei Koprosterin, Syst. No. 4729 c.

Ester des Cholesterindibromids $C_{36}H_{52}O_2Br_4 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_{27}H_{45}Br_2$ s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729 c.

β-Naphthylester $C_{19}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Bromieren des Zimtsäure-β-naphthylesters (Edeleanu, Zaharia, *Bulet.* **3**, 86). — F: 132°.

Amid $C_9H_9ONBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Zimtsäuredibromid mit PCl_5 und läßt auf das entstandene Chlorid Ammoniak einwirken (Edeleanu, Zaharia, *Bulet.* **3**, 82). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217°.

Monomethylamid $C_{10}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäure-monomethylamid und Brom in Chloroform (Orton, *Soc.* **79**, 1355). — Prismen (aus Alkohol). Färbt sich bei 200°, schmilzt bei 214° unter Zersetzung.

Diäthylamid $C_{13}H_{17}ONBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimtsäure-diäthylamid und Brom (Vorländer, Hermann, *C.* **1899** I, 730). — Prismen (aus Alkohol). F: 127°.

Inakt. N-[α.β-Dibrom-β-phenyl-propionyl]-urethan $C_{12}H_{13}O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Cinnamoyl-urethan (S. 588) und Brom in Chloroform (Diels, Heintzel, *B.* **38**, 303). — Schüppchen (aus Essigester + Petroläther) oder Prismen (aus Essigester). F: 131—132°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in warmem Benzol, Alkohol.

Inakt. [α.β-Dibrom-β-phenyl-propionyl]-aminoessigsäure, inakt. α.β-Dibrom-β-phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cinnamoylglycin und Brom in Eisessig (Dakin, *C.* **1909** I, 654). — Prismen. Schmilzt bei 190—191° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Eisessig, sehr wenig in Äther und kaltem Wasser, unlöslich in CS_2, Chloroform und Petroläther.

Inakt. α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäurenitril $C_9H_7NBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CN$. *B.* Aus Zimtsäure-nitril und Brom (Fiquet, *A. ch.* [6] **29**, 468). — Dickflüssig.

Inakt. $\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionylchloridoximäthyläther $C_{11}H_{12}ONClBr_2$ = $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CCl:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Zimtsäurechloridoximäthyläther mit Brom (WOLFF, *B.* **22**, 2397). — Bald erstarrendes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroin.

b) ***Niedrigschmelzende $\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionsäure, Allozimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2$ = $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben Zimtsäuredibromid aus Zimtsäure und Brom im Dunkeln (MICHAEL, *B.* **34**, 3664; vgl. dagegen SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 670). — *Darst.* 8 g Allozimtsäure (F: 68°) (S. 592), gelöst in 64 g CS_2, werden im Lauf von 2 Stdn. zu 24 g Brom, gelöst in 50 g CS_2, gegeben und einige Zeit bei Lichtabschluß geschüttelt; man reinigt das Produkt durch Lösen in kaltem CS_2, wobei das mitentstandene Zimtsäuredibromid ungelöst bleibt (LIEBERMANN, *B.* **27**, 2039). — Nadeln. F: 91—93° (L.), 89—91° (M.). Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroin (L.). — Spaltung in die optisch aktiven Komponenten mittels Cinchonins: L., *B.* **27**, 2041. Zerfällt etwas leichter als Zimtsäuredibromid, spaltet beim Kochen mit Wasser oder bei Behandlung mit überschüssiger Sodalösung ω-Brom-styrol ab (L.).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ = $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Allozimtsäuredibromid mit Methylalkohol + Chlorwasserstoff (LIEBERMANN, *B.* **27**, 2040). Aus Allozimtsäure-methylester, gelöst in CS_2, und stark überschüssigem Brom im Dunkeln, neben dem Methylester des Zimtsäuredibromids (S. 518) (L., *B.* **24**, 1107; **27**, 2038). Entsteht neben dem Methylester des Zimtsäuredibromids aus Zimtsäure-methylester und Brom in CCl_4 im Dunkeln (MICHAEL, *B.* **34**, 3663; vgl. indessen JAMES, SUDBOROUGH, *Soc.* **95**, 1541). — Blumenkohlartige Masse (aus Petroläther). F: 52—53° (L., *B.* **24**, 1108), 50—53° (M.). In Petroläther und CS_2 leichter löslich als der Methylester des Zimtsäuredibromids (L., *B.* **24**, 1108). — Beim Erhitzen mit Methylalkohol und Zink entsteht Zimtsäure-methylester neben wenig Allozimtsäure-methylester (L., *B.* **24**, 1109). Alkoh. Kali erzeugt fast nur α-Brom-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ (F: 131°) (S. 599) und nur sehr wenig Allo-α-brom-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ (F: 120°) (S. 600) (J., S.).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2Br_2$ = $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtsäure-äthylester und Brom in CCl_4 im Dunkeln, neben dem Äthylester des Zimtsäuredibromids (S. 519) (MICHAEL, *B.* **34**, 3661; vgl. dagegen SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 671; JAMES, S., *Soc.* **95**, 1541). — Prismatische Krystalle. F: 28—30°; leicht löslich in Äther und Chloroform, CS_2 (M.). — Alkoh. Kali erzeugt fast nur α-Brom-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ (F: 131°) (S. 599) und nur sehr wenig Allo-α-brom-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ (F: 120°) (S. 600) (J., S.). Beim Behandeln mit Silberbenzoat in Toluol entsteht $\alpha.\beta$-Dibenzoyloxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester (F: 109°) (Syst. No. 1107) (M.).

α-Chlor-$\alpha.\beta$-dibrom-β-phenyl-propionsäure, α-Chlor-$\alpha.\beta$-dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2ClBr_2$ = $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CClBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Chlor-zimtsäure (F: 138—139°) (S. 595) und Brom (FORRER, *B.* **16**, 855). Durch Oxydation von α-Chlor-$\alpha.\beta$-dibrom-hydrozimtaldehyd (Bd. VII, S. 305) mit CrO_3 in Eisessig-Lösung (CHARON, DUGOUJON, *C. r.* **136**, 1073). — Tafeln (aus Wasser). F: 136° (F.; CH., D.).

β-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-propionsäure, 2.4.6-Tribrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Br_3$ = $C_6H_2Br_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[2.4.6-Tribrom-3-amino-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1905) durch Behandlung der siedenden alkoh. Lösung mit Äthylnitrit (V. MEYER, *B.* **28**, 1268). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°.

Methylester $C_{10}H_9O_2Br_3$ = $C_6H_2Br_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-hydrozimtsäure mit Methylalkohol und HCl (V. M., *B.* **28**, 1269). — Nadeln. F: 78°.

$\alpha.\beta.\beta$-Tribrom-β-phenyl-propionsäure, $\alpha.\beta.\beta$-Tribrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Br_3$ = $C_6H_5\cdot CBr_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus Allo-$\beta$-brom-zimtsäure $C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot CO_2H$ (F: 159°) (S. 598) und Brom (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 86; MICHAEL, BROWNE, *B.* **19**, 1380). — Prismen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *J.* **1883**, 1176; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 586). Schmilzt unter Abgabe von HBr bei 148° (M., BR.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in heißem $CHCl_3$ und Benzol, wenig in CS_2 (M., BR.). — Wird durch heißes Wasser zersetzt (M., BR.).

$\alpha.\alpha.\beta$-Tribrom-β-phenyl-propionsäure, $\alpha.\alpha.\beta$-Tribrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Br_3$ = $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CBr_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ (F: 130° bis 131°) (S. 599) durch Behandlung mit Brom in CS_2 im Dunkeln (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 65; vgl. GLASER, *A.* **143**, 335; KINNICUTT, *Am.* **4**, 26). Aus Allo-α-brom-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ (F: 120°) (S. 600) mit Brom in CS_2 (ST., S. 67) oder ohne Lösungsmittel (K., PALMER, *Am.* **5**, 384). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *J.* **1883**, 1176; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 586). F: 151° (K., P.), 152° (ST.). Löslich in Alkohol, Äther, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol (K., P.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser

in CO_2, α-Brom-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ und x.x-Dibrom-x-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5\cdot C_2HBr_2(OH)\cdot CO_2H$ (F: 184°) (Syst. No. 1073) und ein öliges, bei 253—254° siedendes Produkt (K., P.).

β-[2-Jod-phenyl]-propionsäure, 2-Jod-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2I = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Jod-zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2037). — Blätter (aus Wasser). F: 102—103°.

β-[3-Jod-phenyl]-propionsäure, 3-Jod-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2I = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Jod-zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (G., H., *B.* **16**, 2039). — Blättchen. F: 65—66°.

β-[4-Jod-phenyl]-propionsäure, 4-Jod-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2I = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Jod-zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (G., H., *B.* **16**, 2040). — Prismen (aus Wasser). F: 140—141° (G., H.). — Wird durch konz. Schwefelsäure zu 6-Jod-hydrindon-(1) kondensiert (MIERSCH, *B.* **25**, 2113).

β-Jod-β-phenyl-propionsäure, β-Jod-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2I = C_6H_5\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer konz. wäßr. Lösung von β-Oxy-β-phenyl-propionsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (GLASER, *A.* **147**, 97). Aus Zimtsäure und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in der Kälte (FITTIG, BINDER, *A.* **195**, 133). — Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 119—120° (F., B.). In CS_2 leichter löslich als β-Brom-hydrozimtsäure (F., B.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser fast ganz in HI und Zimtsäure, während Sodalösung eine ebenfalls nahezu vollständige Zerlegung in CO_2, HI und Styrol bewirkt (F., B.).

β-Chlor-α-jod-β-phenyl-propionsäure, β-Chlor-α-jod-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClI = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHI\cdot CO_2H$. *B.* Man verreibt 1 Mol.-Gew. gepulverte Zimtsäure mit $1^1/_8$ Mol.-Gew. einer ätherischen Lösung von ClI + HCl und läßt dann unter häufigem Verreiben über KOH und H_2SO_4 stehen (ERLENMEYER, *A.* **289**, 270). — Blättchen (aus Ligroin + Chloroform). F: 122—123° (Zers.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Bei längerem Stehen, sofort beim Kochen mit Wasser, entsteht α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propionsäure. Mit KI-Lösung entsteht Zimtsäure. Mit Kaliumhydroxyd und absol. Äthylalkohol erhält man α-Jod-β-äthoxy-β-phenyl-propionsäure, analog mit Methylalkohol α-Jod-β-methoxy-β-phenyl-propionsäure.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2ClI = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHI\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Zimtsäure-methylester mit einer $10^0/_0$igen Lösung von ClI + HCl in Wasser (E., *A.* **289**, 272). — Krystalle (aus Ligroin). F: 97—98° (Rötung). Leicht löslich in Ligroin und Äther.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2ClI = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHI\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der des Methylesters. — Krystalle (aus Ligroin). F: 69—70° (Rötung) (E., *A.* **289**, 273).

β-[2-Nitro-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-hydrozimtsäure $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst völlig trockne salzsaure 2-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure in absol. Alkohol, setzt unter guter Kühlung Äthylnitrit hinzu und fällt mit Äther; der Niederschlag [2-Nitro-hydrozimtsäure-diazoniumchlorid-(4) (?)] wird in wenig kaltem Wasser gelöst, mit viel absol. Alkohol vermischt und die Lösung langsam zum Kochen erhitzt; neben 2-Nitro-hydrozimtsäure entsteht ihr Äthylester, den man durch Kochen mit konz. Salzsäure zu der Säure verseifen kann (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1681). Neben 4-Nitro-hydrozimtsäure beim Eintragen von Hydrozimtsäure in Salpetersäure (D: 1,5) (GLASER, BUCHANAN, *Z.* **1869**, 193; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 132; vgl. GA., Z., *B.* **12**, 600). Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-benzylmalonsäure-diäthylester mit $25^0/_0$iger Salzsäure auf 140—150° (REISSERT, *B.* **29**, 635). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 113° (GA., Z., *B.* **13**, 1682), 115° (R.). — Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Hydrocarbostyril (Syst. No. 3183) über (GL., BU.; GA., Z., *B.* **13**, 1682). — $AgC_9H_8O_4N$. Blättchen. Löslich in kochendem Wasser (GA., Z., *B.* **13**, 1681).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Ölig (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1681). — Liefert mit Zinn und Salzsäure Hydrocarbostyril (G., Z.).

β-[3-Nitro-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-hydrozimtsäure $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 3-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure (Syst. No. 1905), in Alkohol unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, nach Zugabe von Äther mit alkoh. Äthylnitrit, erwärmt die ausgeschiedene Diazoniumverbindung gelinde mit Alkohol und verseift den entstandenen Ester der 3-Nitro-hydrozimtsäure durch Kochen mit konz. Salzsäure (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* **15**, 846). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 117—118°. Leicht

löslich in Äther und Eisessig, weniger in Alkohol oder Benzol, schwer in CS_2 und in kaltem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-hydrozimtsäure.

β-[4-Nitro-phenyl]-propionsäure, 4-Nitro-hydrozimtsäure $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der 2-Nitro-hydrozimtsäure beim Eintragen von Hydrozimtsäure in Salpetersäure (D: 1,5) (GLASER, BUCHANAN, *Z.* **1869**, 193; vgl. GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **12**, 600); man kocht das Reaktionsprodukt wiederholt mit wenig Wasser aus und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Wasser um (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 132). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-zimtsäure, wenn die Strommenge für eine Reduktion zu Azoxyzimtsäure unzureichend ist (MARIE, *C. r.* **140**, 1249). — Nadeln (aus Wasser). F: 163—164° (BEI., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Wasser und in CS_2, ziemlich leicht in kochendem Äther, leicht in kochendem Alkohol (BEI., K.). — Wird von Chromsäuregemisch zu 4-Nitro-benzoesäure oxydiert (GL., BU.). Liefert bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure (GL., BU.) oder mit überschüssigem Ammoniak und Eisenvitriol (GA., STEUDEMANN, *B.* **15**, 843) 4-Amino-hydrozimtsäure. — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (BEI., K.). — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (BEI., K.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-hydrozimtsäure in Alkohol und Chlorwasserstoff (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 133). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (HAUSHOFER, *J.* **1879**, 708; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 579). F: 33° bis 34°; leicht löslich in Alkohol (B., K.).

Amid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrieren von Hydrozimtsäure-amid mit absol. Salpetersäure unter Eiskühlung (TAVERNE, *R.* **16**, 255). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 174—175°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in heißem Benzol und Chloroform.

Monomethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrozimtsäure-monomethylamid und absol. Salpetersäure in der Kälte (T., *R.* **16**, 40). — Nadeln (aus Wasser oder Chloroform). F: 166—167°. Schwer löslich in Äther und Alkohol.

Dimethylamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrozimtsäure-dimethylamid durch absol. Salpetersäure in der Kälte (T., *R.* **16**, 42). — F: 90° bis 91°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, schwer löslich in Wasser.

β-[4-Brom-2-nitro-phenyl]-propionsäure, 4-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Brom-hydrozimtsäure neben einer größeren Menge von 4-Brom-3-nitro-hydrozimtsäure (s. u.) (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1682). Man diazotiert das salzsaure Salz der 2-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure und zerlegt das Diazoniumsalz durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (G., Z.). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 141—142,5°. — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 7-Brom-2-oxo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3183).

β-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, β-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1/2-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Nitrozimtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt wurde, auf 100° (EINHORN, *B.* **16**, 2208). — Blaßgelbe Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 139—140°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer aber in Benzol; löst sich etwas in warmem Wasser unter Bildung von Indoxyl. — Sehr beständig gegen konz. Schwefelsäure. Wird von überschüssiger Natronlauge in HBr und 2-Nitro-zimtsäure zerlegt. Beim Übergießen mit überschüssiger kalter Sodalösung bildet sich das Lacton der β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{<}{}^{CH_2}_{O}{>}CO$ (Syst. No. 2463). Beim Übergießen mit heißer Sodalösung entstehen 2-Nitro-styrol, β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure und 2-Nitro-zimtsäure.

β-[4-Brom-3-nitro-phenyl]-propionsäure, 4-Brom-3-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-hydrozimtsäure beim Eintragen in 8 Tle. rauchender Salpetersäure unter Kühlung, neben 4-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure; man trennt die beiden Säuren in Form der Bariumsalze; das der 4-Brom-3-nitro-hydrozimtsäure ist leichter löslich als das der 4-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure. Man reinigt die 4-Brom-3-nitro-hydrozimtsäure in Form des Calciumsalzes (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1683). — Nicht rein erhalten. F: 90—95°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Brom-3-amino-hydrozimtsäure. — Das Calciumsalz bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln.

β-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure, β-Brom-3-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die Lösung von 1 Tl. 3-Nitro-zimtsäure in 5 Tln. Eisessig wird bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt und das Gemenge dann im Druckrohr 1/2 Stde. lang auf 100° erhitzt (PRAUSNITZ, *B.* **17**, 596). — F: 96°. Unlöslich in Petrol-

äther, sehr wenig löslich in siedendem Ligroin, leichter in Benzol, sehr leicht in absol. Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig. Unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser wesentlich in CO_2 und 3-Nitro-styrol. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser entstehen 3-Nitro-styrol, 3-Nitro-zimtsäure und β-Oxy-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure; in der Kälte zersetzt sich die Lösung des Natriumsalzes unter Bildung des Lactons der β-Oxy-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{O}{>}CO$ (Syst. No. 2463). Wird von überschüssigen Alkalien in HBr und 3-Nitro-zimtsäure zerlegt.

β-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, β-Brom-4-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Nitro-zimtsäure-äthylester mit 5 Tln. Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt wurde, auf 100° (BASLER, *B.* **16**, 3002). — Würfel (aus wasserfreiem Aceton). F: 170—172° (Zers.); schwer löslich in Chloroform, CS_2, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig; unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure (B., *B.* **16**, 3002). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Nitro-zimtsäure (B., *B.* **16**, 3003). Beim Kochen mit Wasser oder Sodalösung erfolgt Spaltung in HBr, CO_2, 4-Nitro-styrol, β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure und Spuren von 4-Nitro-zimtsäure (B., *B.* **16**, 3003); mit Sodalösung in der Kälte entsteht glatt das Lacton der β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (B., *B.* **16**, 3004). Wird von kalter wäßr. Kalilauge (1 Mol.-Gew.) in HBr und das Lacton der β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure zerlegt; mit überschüssigem wäßr. Kali entsteht 4-Nitro-zimtsäure (B., *B.* **17**, 1494), desgleichen mit alkoh. Kali (B., *B.* **16**, 3003). Löst man β-Brom-4-nitro-hydrozimtsäure in der gerade ausreichenden Menge Ammoniak, so wird das Lacton der β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure gebildet (B., *B.* **16**, 3003). Überschüssiges Ammoniak liefert β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionamid (Syst. No. 1073) (B., *B.* **17**, 1495). Mit Anilin entsteht in der Wärme β-Phenylamino-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1905) (B., *B.* **17**, 1501).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der alkoh. Lösung von β-Brom-4-nitro-hydrozimtsäure mit Chlorwasserstoff (BASLER, *B.* **16**, 3003). Aus dem Lacton der β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure mit konz. Bromwasserstoffsäure und Alkohol (B., *B.* **17**, 1494). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80—81°; leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol (B., *B.* **16**, 3003). — Sehr beständig; zerfällt erst bei längerem Kochen mit Wasser oder Soda unter Bildung von 4-Nitro-zimtsäure (B., *B.* **16**, 3003).

α-Brom-β-nitro-β-phenyl-propionsäure-äthylester, α-Brom-β-nitro-hydrozimtsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_4NBr = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters des Zimtsäuredibromids (S. 519) mit $AgNO_3$ und Alkohol (KINNICUTT, MOORE, *Am.* **13**, 204). — Flüssig. Nicht unzersetzt destillierbar. — Beim Erhitzen entweichen HBr, Benzaldehyd und ein Öl, aus dem Natronlauge α-Brom-zimtsäure (F: 131°) abspaltet.

β-Brom-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure, 5-Chlor-β-brom-2-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_7O_4NClBr = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* 10 g 5-Chlor-2-nitro-zimtsäure und 40 ccm Eisessig, bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, werden $^1/_2$ Stde. lang im Druckrohr auf 100° erhitzt; die Lösung wird über Kalk im Vakuum verdunstet (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142,5—143,5°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol. Liefert, in wäßr. Suspension mit der zur Lösung gerade ausreichenden Menge Ammoniak versetzt, das Lacton der β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure; das Filtrat gibt mit verd. Schwefelsäure bei 60° bis 70° 5-Chlor-2-nitro-zimtsäure und β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure. Trägt man 5-Chlor-β-brom-2-nitro-hydrozimtsäure in überschüssiges konz. Ammoniak bei 60° ein, so entsteht als Hauptprodukt das Amid der β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure, daneben 5-Chlor-2-nitro-zimtsäure und β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure. Mit alkoh. Ammoniak erhält man das Amid und das Lacton der β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure.

α.β-Dibrom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-zimtsäure und Brom; im Sonnenlicht erfolgt die Vereinigung nicht (BAEYER, *B.* **13**, 2257; D. R. P. 11857; *Frdl.* **1**, 127). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung und Bildung einer Spur Indigo bei 180°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge wird Indol gebildet. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von [2-Nitro-phenyl]-propiolsäure und dann von Isatin. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung mit Soda oder $BaCO_3$ entsteht gleichzeitig etwas Indigblau.

Methylester $C_{10}H_9O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 98—99° (BAEYER, *B.* **13**, 2257).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-zimtsäure-äthylester und Brom in CS_2 in der Wärme (MÜLLER, *A.* **212**, 129). — Krystalle. Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *J.* **1880**, 865; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 585). F: 71° (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, CS_2, $CHCl_3$ (M.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. alkoh. Kalis in HBr, Alkohol und [2-Nitro-phenyl]-propiolsäure (M.). Wird beim Kochen mit Wasser wenig angegriffen; liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 130° wesentlich 2-Nitrozimtsäure (M.).

α.β-Dibrom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäure und Brom (DREWSEN, *A.* **212**, 151). — Prismen (aus Eisessig). F: 217—218°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Ligroin. — Bleibt das Natriumsalz mit überschüssiger Natronlauge stehen, so erhält man 4-Nitro-zimtsäure und [4-Nitro-phenyl]-propiolsäure. Mit alkoh. Kalilauge entsteht quantitativ [4-Nitrophenyl]-propiolsäure. — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkalien. — $Ca(C_9H_6O_4NBr_2)_2$. Nadeln. — Bariumsalz. Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäure-äthylester und Brom (MÜLLER, *A.* **212**, 129; DREWSEN, *A.* **212**, 153). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *J.* **1880**, 864; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 585). F: 110—111° (M.). Leicht löslich in Äther, in warmem Alkohol und $CHCl_3$, in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin (D.). — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kali die Äthylester und Kaliumsalze der beiden stereoisomeren α-Brom-4-nitro-zimtsäuren (S. 608) (M.), mit 3 Mol.-Gew. alkoh. Kali [4-Nitro-phenyl]-propiolsäure (M.; D.). Zersetzt sich sehr wenig beim Kochen mit Wasser; zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° unter Abscheidung von 4-Nitro-zimtsäure (M.).

β-[2.4-Dinitro-phenyl]-propionsäure, 2.4-Dinitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt allmählich 6 g Hydrozimtsäure in 60 g kalte rauchende Salpetersäure ein, gibt dann, ohne abzukühlen, 40 g konz. Schwefelsäure hinzu und fällt endlich mit Wasser (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1680). — Nadeln (aus Wasser). F: 126,5° (G., Z., *B.* **12**, 600). Löslich in kochendem Wasser und in Alkohol, weniger gut in warmem Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Äther (G., Z., *B.* **12**, 601). — Wird von Schwefelammonium zu 2-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure reduziert, während mit Zinn und Salzsäure 2-Oxo-7-amino-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3427) entsteht (G., Z., *B.* **12**, 601).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-hydrozimtsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (G., Z., *B.* **12**, 601). — Nadeln. F: 32°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Zimtsäuredinitrür $C_9H_8O_6N_2 = C_9H_8O_2(NO_2)_2$ s. bei Zimtsäure, S. 580.

α.β-Dibrom-β-[2.4-dinitro-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-2.4-dinitro-hydrozimtsäure $C_9H_6O_6N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt 2.4-Dinitrozimtsäure mehrere Tage im Exsiccator Bromdämpfen aus (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **23**, 537). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig. — Wird schon durch heißes Wasser angegriffen und in alkoh. Lösung durch Zusatz von etwas NaOH sofort unter Abspaltung von NaBr zersetzt.

3. ***α-Phenyl-propionsäure, Methyl-phenyl-essigsäure, Hydratropasäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Methyl-phenylmalonsäure (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **28**, 816; WHEELER, JOHNSON, *Am. Soc.* **24**, 686). Beim Behandeln von Atropasäure (S. 610) in Wasser mit Natriumamalgam (KRAUT, *A.* **148**, 244; FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 165). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 10 g Atrolactinsäurenitril $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ mit 30 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1,7 g rotem Phosphor auf 150—160° (JANSSEN, *A.* **250**, 136). Durch Oxydation des Hydratropaaldehyds mit Ag_2O in Gegenwart von Kalk (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 352). Das Nitril entsteht aus Benzylcyanid, CH_3I und festem NaOH (V. MEYER, *A.* **250**, 123). Hydratropasäure entsteht auch durch Einw. von Natrium, Quecksilberdiäthyl und CO_2 auf Äthylbenzol, neben einer Verbindung $C_{16}H_{18}$ (SCHORYGIN, *B.* **41**, 2727). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —20° (FI., WU.; SCHO.). Kp: 264—265° (FI., WU.), 266—267° (NEURE, *A.* **250**, 151), 265—268° (JANSSEN). Kp_{25}: 160°; D^0: 1,1 (TIFF.). Verflüchtigt sich mit Wasserdampf (FI., WU.). Wenig löslich in Wasser (FI., WU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° : $4,25 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 271). — Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Atrolactinsäure oxydiert (LADENBURG, *A.* **217**, 107). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 319. — $AgC_9H_9O_2$ (KRAUT; WI., GO.). Blättchen oder Nadeln (aus heißem Wasser). Leicht

löslich in heißem Wasser (N.). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus verd. wäßr. Lösung). Ziemlich leicht löslich; scheidet sich beim Erkalten einer konz. heißen wäßr. Lösung in undurchsichtigen Nadeln mit $2H_2O$ aus (Fi., Wu.). — $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (N.).

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von *HCl* in eine Lösung von Hydratropasäure in Methylalkohol (Neure, *A.* **250**, 152). — Flüssig. Kp: 221° (N.); Kp_{22}: 119° (Tiffeneau, *A. ch.* [8] **10**, 352).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Hydratropasäure und Äthyljodid (Neure, *A.* **250**, 152). — Flüssig. Kp: 230°.

[l-Menthyl]-ester $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Hydratropasäurechlorid und l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (Rupe, *A.* **369**, 315, 332). — Wasserhelles Öl. $Kp_{0,25}$: 90—91°. $[\alpha]_D^{20}$: —61,87° (in Benzol; p = 10,0).

Chlorid $C_9H_9OCl = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus Hydratropasäure und PCl_3 in Benzol (Rupe, *A.* **369**, 315, 332). — $Kp_{12,5}$: 97—98°.

Amid $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 91° bis 92° (Janssen, *A.* **250**, 136).

Nitril $C_9H_9N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid, Natriumäthylat und CH_3I in methylalkoholischer Lösung (Oliveri, *G.* **18**, 574) oder besser aus äquimolekularen Mengen Benzylcyanid, festem NaOH und CH_3I (V. Meyer, *A.* **250**, 123); man rektifiziert das Produkt, versetzt es mit Benzaldehyd und Natriumäthylat, wäscht mit Wasser und fraktioniert abermals (V. M.). Aus dem Amid und PCl_5 (Janssen, *A.* **250**, 137). — Flüssig. Kp: 230° bis 232°; leicht löslich in Alkohol und Äther (J.). — Liefert mit Benzylchlorid und festem Natron das Nitril $C_6H_5\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (J.).

α-Chlor-α-phenyl-propionsäure, α-Chlor-hydratropasäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Atrolactinsäure $C_6H_5\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$ mit bei 0° gesättigter Salzsäure (Merling, *A.* **209**, 19). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73—74°. Zersetzt sich bei 110°. Sehr leicht löslich in CS_2. — Liefert beim Kochen mit Soda kein Styrol.

β-Chlor-α-phenyl-propionsäure, β-Chlor-hydratropasäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Atrolactinsäure-nitril mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 130° (Spiegel, *B.* **14**, 236, 1354; vgl. Ladenburg, *A.* **217**, 112). Durch monatelange Einw. von rauchender Salzsäure auf Atrolactinsäure in der Kälte (Bougault, *C. r.* **146**, 767; *Bl.* [4] **3**, 1032). Durch Behandeln von Tropasäure mit PCl_5 und Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser (L., *B.* **12**, 948; *A.* **217**, 77). Aus Atropasäure durch 5-stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Wasserbade (Merling, *A.* **209**, 3). — Prismen (aus Chloroform durch Ligroin), auch Täfelchen (aus CS_2). F: 87—88° (Me.), 88,5° (L.), 87—89° (Bou.), 88—89° (Sp.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (Sp.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in heißem Chloroform, schwerer in Ligroin (Sp.); löslich in CS_2 (Me.). Mit Wasserdampf flüchtig (L., *A.* **217**, 77). Fängt bei 170° an, sich zu zersetzen (Me.). — Liefert bei kurzem Kochen mit Natronlauge Atropasäure (Sp.). Wird von Kaliumcarbonat in der Kälte nicht verändert; beim Kochen damit tritt Spaltung in HCl, Tropasäure und kleine Mengen von Styrol und Atropasäure ein (Me.). Auch bei mehrstündigem Kochen von β-Chlor-hydratropasäure mit Wasser werden wesentlich nur HCl und Tropasäure erhalten (Me.). Das Chlorid der β-Chlor-hydratropasäure (aus der Säure mit Thionylchlorid dargestellt) liefert bei der Einw. auf die äquimolekulare Menge von trocknem salzsaurem Tropin auf dem Wasserbade das salzsaure Salz des β-Chlor-hydratropasäureesters des Tropins (Syst. No. 3108) (Wolffenstein, Mamlock, *B.* **41**, 728).

α-Brom-α-phenyl-propionsäure, α-Brom-hydratropasäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der β-Brom-hydratropasäure (Merling, *A.* **209**, 13, 16) aus Atropasäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (Fittig, Wurster, *A.* **195**, 151). Aus Atropasäure und trocknem HBr bei 0° entsteht nur α-Brom-hydratropasäure (M., *A.* **209**, 19). Aus Atrolactinsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (Fittig, Kast, *A.* **206**, 28; M.). — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff beim Überschichten mit Ligroin). F: 93—94° (F., W.), 90—91° (M.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwerer in Ligroin (F., W.; M.). — Viel leichter zersetzbar als β-Brom-hydratropasäure; wird schon einige Grade über dem Schmelzpunkt zersetzt (M.). Geht beim Schmelzen nicht in die β-Brom-hydratropasäure über (M.). Wird von kaltem Ammoniak oder beim Kochen mit Sodalösung in HBr, Atrolactinsäure und wenig Atropasäure zerlegt (F., W.; M.).

β-Brom-α-phenyl-propionsäure, β-Brom-hydratropasäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH(CH_2Br)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g Atropasäure mit 200 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (MERLING, *A.* **209**, 9). — Kleine Prismen (aus CS_2). F: 93—94°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (ME.). — Zerfällt beim Kochen mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat wesentlich in HBr und Tropasäure; daneben werden kleine Mengen von Styrol und Atropasäure gebildet (ME.). Gibt mit konz. Ammoniak Tropasäure-amid (POSNER, *A.* **389** [1912], 36, 111). Das Bromid der β-Brom-hydratropasäure (erhältlich durch Einw. von PBr_5 auf Tropasäure) reagiert mit Tropin unter Bildung des bromwasserstoffsauren Salzes des β-Brom-hydratropasäureesters des Tropins (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* **41**, 730).

α.β-Dibrom-α-phenyl-propionsäure, α.β-Dibrom-hydratropasäure $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CBr(CH_2Br)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Atropasäure in CS_2 mit einer Lösung von Brom in CS_2 (FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 159). — Nadeln (aus CS_2), Spieße (aus $CHCl_3$). F: 115—116° (F., W.). Leicht löslich in siedendem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in kaltem CS_2 (F., W.). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine neutral gehaltene Lösung von Dibromhydratropasäure entstehen Hydratropasäure und Atrolactinsäure (F., W.). α.β-Dibrom-hydratropasäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Acetophenon und HBr (F., W.). Erhitzt man α.β-Dibrom-hydratropasäure mit wenig Wasser im Druckrohr auf 100°, so entsteht Acetophenon und etwas β-Brom-atropasäure (F., W.). Beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Natronlauge zerfällt α.β-Dibrom-hydratropasäure, wie durch Kochen mit Wasser in CO_2, Acetophenon und HBr; mit überschüssiger Natronlauge oder mit Soda werden HBr und Atroglycerinsäure $C_6H_5\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$ und nur sehr wenig Acetophenon gebildet (FITTIG, KAST, *A.* **206**, 30). Über die Zersetzung durch Soda vgl. auch SSEMENOW, Ж. **31**, 304; *C.* **1899 I**, 1206.

α.β.β-Tribrom-α-phenyl-propionsäure, α.β.β-Tribrom-hydratropasäure $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CBr(CHBr_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Brom-atropasäure und Brom in CS_2 (FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 163). — Nadeln oder Spieße (aus Ligroin). F: 150°. Leicht löslich in CS_2 und Chloroform, schwerer in Ligroin.

α-[2-Nitro-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-hydratropasäure $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 4-Nitro-hydratropasäure beim Eintragen von rauchender Salpetersäure in Hydratropasäure unter Kühlung; man gießt die Lösung in viel kaltes Wasser, läßt 24 Stdn. stehen und filtriert dann den Niederschlag ab; aus dem Filtrat gewinnt man die noch gelöste Säure durch Neutralisieren mit Soda, Ansäuern mit HCl und Ausschütteln mit Äther; das Säuregemenge erwärmt man mit Wasser und $BaCO_3$ und verdunstet die Lösung, wobei zunächst das Salz der 4-Nitro-säure auskrystallisiert, das man mit kaltem absol. Alkohol wäscht. Die Lösung des Salzes der 2-Nitro-säure wird verdunstet, der Rückstand über H_2SO_4 gut ausgetrocknet und dann mit kaltem absol. Alkohol ausgeschüttelt, wobei das Salz der 2-Nitro-säure in Lösung geht; man verdunstet die Lösung, löst den Rückstand in Wasser, versetzt mit HCl und schüttelt mit Äther aus, nach dem Verdunsten des Äthers löst man in wenig Alkohol, entfärbt mit Tierkohle und versetzt die filtrierte Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung (TRINIUS, *A.* **227**, 262). — Krystalle. F: 110°. Schwer löslich in CS_2 und kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2-Nitro-benzoesäure. Wird von Sn und HCl in 2-Oxo-3-methyl-indolin (Syst. No. 3183) umgewandelt. — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol.

α-[4-Nitro-phenyl]-propionsäure, 4-Nitro-hydratropasäure $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser), Blättchen (aus CS_2). F: 87—88°; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol (TRINIUS, *A.* **227**, 264). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 4-Nitro-benzoesäure. — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Gleicht dem Bariumsalz. — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Kurze, dicke Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem absol. Alkohol.

4. ***2-Äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Äthyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Acetyl-benzoesäure (Syst. No. 1290) oder von Phthalylessigsäure (Syst. No. 2619) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 2206). Bei 60—65-stdg. Erhitzen von je 10 g 3-Methyl-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CH)_3\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2463) mit 35 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 2,5 g gelbem Phosphor auf ca. 137° (GIEBE, *B.* **29**, 2534). Beim Behandeln von 2-Dichlorvinyl-benzoesäure (S. 611) (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* **20**, 2895) oder 2-Trichlorvinyl-benzoesäure oder von 2-[α.β-Dichlor-β-brom-vinyl]-benzoesäure (Z., F., *B.* **20**, 2056) mit Natriumamalgam und Wasser. Beim Erhitzen von 2-[β-Chlor-vinyl]-benzoesäure mit HI und Phosphor

(Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 2761). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 68° (Z., F., *B.* **20**, 2056). Kp_{760}: 259° (GI.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser (GI.). — Mit Chlor bei 200° entsteht Tetrachlormethylphthalid $C_6H_4<\frac{CCl(CCl_3)}{CO}>O$ (GI.). Liefert mit konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure 4-Nitro- und 5-Nitro-2-äthyl-benzoesäure (GI.). — $Cu(C_9H_9O_2)_2$ (bei 100°). Hellblaugrüner pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (GI.). — $AgC_9H_9O_2$ Nadeln (GA., M.). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (GI.). Wird bei 100° rasch wasserfrei (SALZER, *B.* **30**, 104).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthyl-benzoesäure und Alkohol durch Chlorwasserstoff (GIEBE, *B.* **29**, 2534). — Kp_{763}: 231°.

Chlorid $C_9H_9OCl = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Äthyl-benzoesäure und PCl_5 beim Erwärmen (G., *B.* **29**, 2535). — Flüssig. $Kp_{744,5}$: 219°.

Amid $C_9H_{11}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (G., *B.* **29**, 2535). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 151—153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Ureid, N-[2-Äthyl-benzoyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Äthyl-benzoesäure-chlorid mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Harnstoff auf 130—140° (G., *B.* **29**, 2535). — Flocken (aus verd. Alkohol). F: 197—198°.

Nitril $C_9H_9N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Destillieren von 2-Äthyl-benzamid mit überschüssigem P_2O_5 (G., *B.* **29**, 2535). Bei ca. 10-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 2-Äthyl-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Bleirhodanid auf 200° (G.). — Öl. Kp: 212°.

4-Nitro-2-äthyl-benzoesäure $C_9H_9O_4N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der 5-Nitro-2-äthyl-benzoesäure, wenn man 1 g 2-Äthyl-benzoesäure mit 4 ccm konz. Salpetersäure übergießt und nach und nach unter Kühlung mit 4 ccm konz. Schwefelsäure versetzt; man trennt das Gemisch durch fraktionierte Krystallisation aus siedendem Wasser, Chloroform oder Benzol (GIEBE, *B.* **29**, 2536). — Krystalle. F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, unlöslich in Petroläther; ist leichter löslich als die 5-Nitro-2-äthyl-benzoesäure; analog verhalten sich die Salze. — Mit HNO_3 bei 150° entsteht 4-Nitro-phthalsäure.

N.N'-Bis-[4-nitro-2-äthyl-benzoyl]-hydrazin $C_{18}H_{18}O_6N_4 = [C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2).CO \cdot NH-]_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 4-Nitro-2-äthyl-benzoesäure und Hydrazinhydrat (GIEBE, *B.* **29**, 2540). — Lockere Masse (aus Amylalkohol). Schmilzt bei 245—245,5° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Alkohol.

5-Nitro-2-äthyl-benzoesäure $C_9H_9O_4N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* siehe im Artikel 4-Nitro-2-äthyl-benzoesäure. — Krystalle. F: 164°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Essigester, unlöslich in Petroläther; ist schwerer löslich als die 4-Nitro-2-äthyl-benzoesäure; analog erhalten sich die Salze (GIEBE, *B.* **29**, 536). — Liefert mit HNO_3 bei 150° 4-Nitro-phthalsäure (G.).

2-Äthyl-thiobenzoesäure-amid, 2-Äthyl-thiobenzamid $C_9H_{11}NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(SH):NH$. *B.* Bei ca. 3-stdg. Erhitzen von 2-Äthyl-benzonitril mit konz. alkoh. Schwefelammonium im Druckrohr auf 110° (GIEBE, *B.* **29**, 2536). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78—79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

5. ***o-Tolylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus o-Xylylbromid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ und KCN in alkoh. Lösung (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **15**, 1747; **18**, 1281; ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1699); aus dem Nitril läßt sich durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumhydroxyd das Amid herstellen; dieses liefert bei der Behandlung mit Salzsäure o-Tolylessigsäure (R., W., *B.* **18**, 1281). — Nadeln (aus Wasser). F: 88° (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 265), 88—89° (R., W.). Leicht löslich in heißem Wasser (R., W.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phthalsäure (R., W.). Gibt bei energischer elektrolytischer Reduktion β-o-Tolyl-äthylalkohol (KLING, *C.* **1908 II**, 1863). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit o-Nitro-benzaldehyd und Acetanhydrid 2-Nitro-α-o-tolyl-zimtsäure (PSCHORR, *B.* **39**, 3110). Analog verläuft die Reaktion mit 2-Nitro-veratrumaldehyd (P.). — $AgC_9H_9O_2$. Blättchen (aus siedendem Wasser) (R., W.). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$ (R., W.).

Amid $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) mit H_2O_2 und KOH (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **18**, 1281). — Blättchen (aus Wasser). F: 161°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in siedendem Alkohol.

Nitril, o-Tolubenzylcyanid $C_9H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel o-Tolylessigsäure. — Flüssig. Kp: 244°; D^{22}: 1,0156 (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **18**, 1281). —

Gibt mit Natrium und Alkohol β-o-Tolyl-äthylamin und etwas o-Tolylessigsäure (BLUMENFELD, *C.* **1907** I, 1788). Bei der Einw. von Natriumäthylat in Alkohol oder von Natrium in Gegenwart von alkoholhaltigem Xylol entstehen β-Imino-α.γ-di-o-tolyl-buttersäure-nitril (Syst. No. 1299) und 6-Imino-5-o-tolyl-2.4-di-o-tolubenzyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3577) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 264). Liefert mit Natriumäthylat und Benzylchlorid β-Phenyl-α-o-tolyl-propionitril (PÄPCKE, *B.* **21**, 1333).

o-Tolyl-nitroacetonitril $C_9H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NO_2)\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NO_2H)\cdot CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus o-Tolylacetonitril und Äthylnitrat in Natriumäthylatlösung; man säuert die eiskalte wäßr. Lösung des Natriumsalzes an (WISLICENUS, WREN, *B.* **38**, 503). — Weißer Niederschlag. Löslich in Äther. Leicht veränderlich. — $NaC_9H_7O_2N_2$. Krystalle (aus wenig Alkohol). In Wasser mit neutraler Reaktion löslich. Färbt sich mit $FeCl_3$ kirschrot. — Beim Kochen mit NaOH entsteht unter NH_3-Entwicklung und Bildung von Na_2CO_3 das Natriumsalz des o-Tolyl-isonitromethans.

o-Tolyl-thioessigsäure-amid, o-Tolylthioacetamid $C_9H_{11}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(SH):NH$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 19 g o-Tolylessigsäurenitril mit 5 Tln. alkoh. Schwefelammonium im Druckrohr auf 100° (GOLDBERG, *B.* **33**, 2823). — Krystallinische Masse (aus Wasser). F: 115°.

6. ***3-Äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Äthyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Diäthyl-benzol mit verd. Salpetersäure, neben Isophthalsäure (VOSWINKEL, *B.* **21**, 2830). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 47°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3-[α.β-Dibrom-äthyl]-benzoesäure $C_9H_8O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Vinyl-benzoesäure und Brom (KOMPPA, *B.* **26** Ref., 677). — F: 146°.

7. ***m-Tolylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus m-Xylylbromid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br$ und KCN in alkoh. Lösung (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **15**, 1746; **18**, 1282; SEŃKOWSKI, *M.* **9**, 854; ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1699); aus dem Nitril läßt sich durch Einw. von H_2O_2 und KOH das Amid herstellen; dieses liefert bei der Behandlung mit siedender Salzsäure m-Tolylessigsäure (R., W., *B.* **18**, 1282). Durch Einw. von Natrium, Quecksilberdiäthyl und CO_2 auf m-Xylol erhält man m-Tolylessigsäure (SCHORYGIN, *B.* **41**, 2727). — Nadeln. F: 60,5—61,5° (SCH.), 61° (R., W.). Leicht löslich in heißem Wasser (R., W.). — Gibt bei energischer elektrolytischer Reduktion β-m-Tolyl-äthylalkohol (KLING, *C.* **1908** II, 1863). — $AgC_9H_9O_2$. Nadeln (aus heißem Wasser) (R., W.). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Zu Warzen vereinigte Nadeln (aus Wasser), die über Schwefelsäure $1^1/_2H_2O$ verlieren (R., W.).

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von m-Tolylessigsäure in Methylalkohol mit HCl (SEŃKOWSKI, *M.* **9**, 854). — Flüssig. Kp: 228—229°. $D^{17,5}$: 1,044.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* analog dem Methylester. — Flüssig. Kp: 237—238°; $D^{17,5}$: 1,018 (SEŃKOWSKI, *M.* **9**, 855).

Amid $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril mit H_2O_2 und KOH (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **18**, 1282). — Nadeln, die zu Blättchen zusammenwachsen (aus Wasser). F: 141°. Sublimiert unzersetzt in Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leichter in siedendem Alkohol.

Nitril, m-Tolubenzylcyanid $C_9H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* siehe im Artikel m-Tolylessigsäure. — Flüssig. Kp: 240—241°; D^{22}: 1,0022 (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **18**, 1282). — Bei der Einw. von Natriumäthylat in Alkohol oder von Natrium in Gegenwart von alkoholhaltigem Xylol entstehen β-Imino-α.γ-di-m-tolyl-buttersäure-nitril (Syst. No. 1299) und 6-Imino-5-m-tolyl-2.4-di-m-tolubenzyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3577) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 264).

6-Chlor-3-methyl-phenylessigsäure $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Amids (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 191). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Amid $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Chlor-3-methyl-acetophenon und gelbem Schwefelammonium bei 250—270° im Druckrohr (W., *J. pr.* [2] **80**, 191). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 141°.

4-Chlor-3-methyl-phenylessigsäure $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Amids (W., *J. pr.* [2] **80**, 190). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 83°.

Amid $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-methyl-acetophenon und gelbem Schwefelammonium bei 250—270° im Druckrohr (W., *J. pr.* [2] **80**, 190). — Gelbliches, krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 162°.

6-Brom-3-methyl-phenylessigsäure $C_9H_9O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Amids (W., *J. pr.* [2] **80**, 190). — Nadeln (aus Wasser). F: 82°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Bariumsalz. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Brom-3-methyl-acetophenon und gelbem Schwefelammonium bei 250—270° im Druckrohr (W., *J. pr.* [2] **80**, 190). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°.

4-Brom-3-methyl-phenylessigsäure $C_9H_9O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Amids (W., *J. pr.* [2] **80**, 190). — Nadeln. F: 81°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $Ba(C_9H_8O_2Br)_2$. Nadeln.

Amid $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Brom-3-methyl-acetophenon und gelbem Schwefelammonium bei 250—270° im Druckrohr (W., *J. pr.* [2] **80**, 190). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 168°.

6-Nitro-3-methyl-phenylessigsäure $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Nitro-3-methyl-phenylbrenztraubensäure mit H_2O_2 in Gegenwart von verd. Natronlauge (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 391). — Krystalle (aus Wasser). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 2-Oxo-5-methyl-indolin (Syst. No. 3183).

m-Tolyl-nitroacetonitril $C_9H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus m-Tolylacetonitril und Äthylnitrat in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung und wird in wäßr. Lösung durch Ansäuern zerlegt (WISLICENUS, WREN, *B.* **38**, 504). — Krystallinischer Niederschlag. Färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelrot. — Verwandelt sich bald in ein rotes Öl. — $NaC_9H_7O_2N_2$. Krystalle (aus Alkohol). Liefert beim Kochen mit NaOH das Natriumsalz des m-Tolyl-isonitromethans. — $AgC_9H_7O_2N_2$. Gelblicher, beim Erhitzen verpuffender Niederschlag.

4.6-Dinitro-3-methyl-phenylessigsäure $C_9H_8O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von m-Tolylessigsäure in konz. Salpetersäure ohne Kühlung (SEŃKOWSKI, *M.* **9**, 855). — Krystalle (aus Benzol). F: 173—174° (Zers.). Die Salze zerfallen beim Erwärmen mit Wasser in Carbonate und 4.6-Dinitro-m-xylol.

Methylester $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen der Lösung von 4.6-Dinitro-3-methyl-phenylessigsäure in Methylalkohol mit HCl (S., *M.* **9**, 856). — Gelbliche Nädelchen (aus Ligroin). F: 41°.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* analog dem Methylester. — Nädelchen (aus Ligroin). F: 68° (S., *M.* **9**, 856).

m-Tolyl-thioessigsäure-amid, m-Tolylthioacetamid $C_9H_{11}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(SH):NH$. *B.* Aus m-Tolylacetonitril und alkoh. Schwefelammonium im Druckrohr bei 100° (BRAUN, *B.* **28**, 1392 Anm.). — Nadeln (aus Wasser). F: 69°.

8. ***4-Äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Äthyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Diäthyl-benzol mit verd. Salpetersäure (FITTIG, KÖNIG, *A.* **144**, 290), neben eso-Nitro-4-äthyl-benzoesäure (ASCHENBRANDT, *A.* **216**, 221). Aus 4-Brom-1-äthyl-benzol mit Kohlensäure und Natrium (KEKULÉ, *A.* **137**, 187; THORPE, KE., *B.* **2**, 421). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 110—111° (F., Kö.), 112—113° (A.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol (F., Kö.), Äther, $CHCl_3$ und Benzol (A.). — $Cu(C_9H_9O_2)_2$ (bei 130°). Hellblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (F., Kö.). — $AgC_9H_9O_2$. Nadeln (aus Wasser) (F., Kö.). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 3 H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser (A.). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 4 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser (F., Kö.). — $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 2 H_2O$ (F., Kö.; A.). Blättchen. Löslich in etwa 45 Tln. kalten Wassers, viel leichter löslich in heißem Wasser (TH., KE.).

4-Äthyl-benzamid $C_9H_{11}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Durchleiten von Cyansäuredämpfen und HCl durch ein gelinde erwärmtes Gemisch von Äthylbenzol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1195). — Blättchen (aus Wasser). F: 115—116°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

4-[β.β-Dichlor-äthyl]-benzoesäure $C_9H_8O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-4-[β.β-dichlor-äthyl]-benzol mit CrO_3 in Eisessig (AUWERS, KEIL, *B.* **36**, 3905). — Nadeln (aus Benzol). F: 179—181°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und

Chloroform, mäßig in Ligroin, schwer in Wasser. — Liefert durch Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-Äthyl-benzoesäure.

eso-Nitro-4-äthyl-benzoesäure $C_9H_9O_4N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 4-Äthyl-benzoesäure in kalte rauchende Salpetersäure (ASCHENBRANDT, *A.* **216**, 220). Beim Kochen von p-Diäthyl-benzol mit verd. Salpetersäure, neben 4-Äthyl-benzoesäure (A.). — Nadeln (aus Wasser). F: 155—156°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in kochendem, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — $NaC_9H_8O_4N + 2H_2O$. Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Breite Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Sr(C_9H_8O_4N)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

9. ***p-Tolylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus p-Xylylbromid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ und KCN in alkoh. Lösung (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **15**, 1744; **18**, 1281; ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1699; CIESIELSKI, *C.* **1907 I**, 1793); man verseift mit Kalilauge (RA., WI., *B.* **15**, 1744). p-Tolylessigsäure und deren Amid entstehen beim Erhitzen von Methyl-p-tolyl-keton mit gelbem Schwefelammonium auf 250° (WILLGERODT, *B.* **21**, 534; CLAUS, WEHR, *J. pr.* [2] **44**, 85; WILL., *J. pr.* [2] **80**, 189) oder auf 220° (WILL., HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 74). Beim Behandeln von p-Tolylglyoxylsäure mit Jod, rotem Phosphor und warmem Wasser (CLAUS, KROSEBERG, *B.* **20**, 2051). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 91° (RA., WIS.), 91—92° (WILL., *J. pr.* [2] **80**, 189), 92° (CL., WEHR), 94° (STRASSMANN, *B.* **22**, 1230). Sublimiert in Nadeln (CL., WEHR). Kp: 265—267° (RUHEMANN, *B.* **24**, 3965). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, wenig in kaltem Wasser (CL., KR.; CL., WEHR). — Gibt bei energischer elektrolytischer Reduktion β-p-Tolyl-äthylalkohol (KLING, *C.* **1908 I**, 951; II, 1863). Das Bariumsalz liefert bei der trocknen Destillation mit ameisensaurem Barium unter vermindertem Druck p-Tolyl-acetaldehyd (KL., *C.* **1908 I**, 951). Geschwindigkeit der Esterifikation mit Methylalkohol und HCl: GYR, *B.* **41**, 4313. Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit 2-Nitrobenzaldehyd und Acetanhydrid 2-Nitro-α-p-tolyl-zimtsäure und wenig 2′-Nitro-4-methylstilben (PSCHORR, *B.* **39**, 3112). Analog läßt sich mit 2-Nitro-veratrumaldehyd 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-p-tolyl-zimtsäure erhalten (P.). — $NaC_9H_9O_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (STR., *B.* **22**, 1230). Enthält $1H_2O$ (CL., KR.). — $AgC_9H_9O_2$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (RA., WI.). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $1H_2O$ (RA., WI.; CL., WEHR). — $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$ (CL., KR.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 240° (CLAUS, KROSEBERG, *B.* **20**, 2051).

Amid $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril mit H_2O_2 und KOH (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **18**, 1281). Aus 4-Methyl-acetophenon und gelbem Schwefelammonium beim Erhitzen im Druckrohr auf 250° (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 189) oder auf 220° (WILL., HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 74). — Blättchen (aus Wasser). F: 184° (R., WIS.), 185° (WILL.). Sublimiert unzersetzt; schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in siedendem Alkohol (R., WIS.).

Nitril, p-Tolubenzylcyanid $C_9H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* siehe im Artikel p-Tolylessigsäure. — Flüssig. Erstarrt bei 18° (CIESIELSKI, *C.* **1907 I**, 1793). F: 18° (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* **18**, 1280). Kp: 242—243° (R., W.), 242—245° (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1699). D^{22}: 0,9922 (C.). — Bei der Einw. von Natriumäthylat in Alkohol oder von Natrium in Gegenwart von alkoholhaltigem Xylol entstehen β-Imino-$\alpha.\gamma$-di-p-tolyl-buttersäure-nitril (Syst. No. 1299) und 6-Imino-5-p-tolyl-2.4-di-p-tolubenzyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3577) (BEST, TH., *Soc.* **95**, 264).

p-Tolylbromessigsäure $C_9H_9O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 30 g p-Tolylessigsäure in Eisessig mit 32 g Brom und 900 g Wasser im direkten Sonnenlicht (CLAUS, WEHR, *J. pr.* [2] **44**, 95). — Nadeln (aus Wasser). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. — $Ba(C_9H_8O_2Br)_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

3-Nitro-4-methyl-phenylessigsäure $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2—3-wöchigem Stehen einer unter Abkühlen bereiteten Lösung von 1 Tl. p-Tolyl-essigsäure in 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) (CLAUS, WEHR, *J. pr.* [2] **44**, 90). — Glasglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 102°. Sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, CS_2. — Wird von $KMnO_4$ zu 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure oxydiert. — $NaC_9H_8O_4N + 2^1/_2H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Nädelchen (aus Wasser).

3.5-Dinitro-4-methyl-phenylessigsäure $C_9H_8O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Tl. p-Tolylessigsäure und 5 Tln. Salpeterschwefelsäure (1 Tl. rauchender Salpeter-

säure, 2 Tln. konz. Schwefelsäure) unter Abkühlen (CLAUS, WEHR, *J. pr.* [2] **44**, 92). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2. — Wird von $KMnO_4$ zu 3.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure oxydiert. — $NaC_9H_7O_6N_2 + 5H_2O$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). — $Ca(C_9H_7O_6N_2)_2$. Säulen oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

p-Tolyl-thioessigsäure-amid, p-Tolylthioacetamid $C_9H_{11}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(SH):NH$. *B.* Aus p-Tolylacetonitril in alkoh.-ammoniakalischer Lösung beim Einleiten von H_2S (CIESIELSKI, *C.* **1907 I**, 1793). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114°. Löslich in Wasser und Äther.

10. ***2.3-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.3-Dimethyl-benzoesäure, vic.-o-Xylylsäure, Hemellitylsäure*** $C_9H_{10}O_2$, siehe nebenstehende Formel. Nach diesem Schema werden in diesem Handbuch auch die von „vic.-o-Xylylsäure" abgeleiteten Namen beziffert. — *B.* Bei der Oxydation von 1.2.3-Trimethyl-benzol durch verdünnte Salpetersäure (JACOBSEN, *B.* **19**, 2518). Das Nitril entsteht in sehr geringer Menge durch Einw. von Knallquecksilber in Gegenwart von wasserhaltigem Aluminiumchlorid auf o-Xylol, neben 3.4-Dimethyl-benzonitril und 3.4-Dimethyl-benzaldoxim; man verseift das Nitril durch mäßig konz. Schwefelsäure (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 329). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 144°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; sehr wenig löslich in heißem Wasser (J.). — Wird durch alkal. Permanganatlösung zu Hemimellitsäure oxydiert (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2437). Das Calciumsalz liefert bei der Destillation mit Kalk o-Xylol (J.). — Kupfersalz. Weißes Pulver. Unlöslich (B., V.). — Silbersalz. Nadeln. Löslich in heißem Wasser (B., V.). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + H_2O$. Prismen. Mäßig löslich in kaltem Wasser (J.). — Bariumsalz. Nadeln (aus konz. wäßr. Lösung + Alkohol). Leicht löslich in Wasser (B., V.). — Bleisalz. Amorph. Leicht löslich in heißem Wasser (B., V.).

[Formel: CO_2H an C-1; CH_3 an C-2 (2¹); CH_3 an C-3 (3¹); Ringpositionen 1–6]

11. ***1.3-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl-benzoesäure, vic.-m-Xylylsäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. Stellungsbezeichnung in den von „vic.-m-Xylylsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Man diazotiert 4-Amino-2.6-dimethyl-benzoesäure in verd. Schwefelsäure, behandelt die Diazoniumsalzlösung mit Kaliumjodid und reduziert die erhaltene — nicht näher untersuchte — 4-Jod-2.6-dimethyl-benzoesäure mit Zinkstaub und Ammoniak (NOYES, *Am.* **20**, 813). Das Nitril entsteht aus diazotiertem 2-Amino-m-xylol durch Behandlung mit Kaliumcuprocyanid (NOYES, *Am.* **20**, 790, 792), ferner neben dem Nitril der 2.4-Dimethyl-benzoesäure und dem 2.4-Dimethyl-benzaldoxim durch Einw. von Knallquecksilber und wasserhaltigem Aluminiumchlorid auf m-Xylol (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 327); das Nitril gibt bei der Verseifung die 2.6-Dimethyl-benzoesäure (SCH., K.). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 116° (N.). Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Ligroin (N.).

[Formel: CO_2H an C-1; CH_3 an C-2 (2¹); CH_3 an C-6 (6¹); Ringpositionen 1–6]

Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 89° (NOYES, *Am.* **20**, 792), 90—91° (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 327). Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin (N.).

12. ***2.4-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4-Dimethyl-benzoesäure, asymm. m-Xylylsäure,*** auch schlechthin ***m-Xylylsäure*** genannt, $C_9H_{10}O_2$. s. nebenstehende Formel. Nach diesem Schema werden in diesem Handbuch auch die von „asymm. m-Xylylsäure" abgeleiteten Namen beziffert. — *B.* Man leitet $COCl_2$ in mit überschüssigem Aluminiumchlorid versetztes m-Xylol, erwärmt von Zeit zu Zeit auf 100° und zerlegt das gebildete Chlorid mit Wasser (ADOR, MEIER, *B.* **12**, 1968). Das Amid erhält man, wenn man in ein erwärmtes Gemisch von m-Xylol und $AlCl_3$ gleichzeitig Cyansäuredämpfe und Chlorwasserstoff einleitet (GATTERMANN, ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1196; GATT., *B.* **32**, 1117, 1118) oder wenn man m-Xylol mit Carbamidsäurechlorid $H_2N \cdot COCl$ (Bd. III, S. 31) und $AlCl_3$ behandelt (GATT., SCHMIDT, *A.* **244**, 53). Man verseift das Amid durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° (BIRUKOW, *A.* **240**, 286; *B.* **20**, 871) oder besser durch Behandlung mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 373) oder heißer verd. Schwefelsäure (GATT., *B.* **32**, 1118). Man trägt $AlCl_3$ in die erwärmte Lösung von Diphenylcarbamidsäurechlorid in m-Xylol ein und erhitzt das entstandene N.N-Diphenyl-2.4-dimethyl-benzamid mit konz. Salzsäure (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* **19**, 3231; **20**, 2120). Asymm. m-Xylylsäure entsteht bei 1-stdg. Kochen von 3 Tln. m-Xylol mit 6 Tln. $ZnCl_2$, 4 Tln. Eisessig und 4 Tln. $POCl_3$, neben 2.4-Dimethyl-acetophenon (FREY,

[Formel: CO_2H an C-1; CH_3 an C-2 (2¹); CH_3 an C-4 (4¹); Ringpositionen 1–6]

HOROWITZ, *J. pr.* [2] **43**, 119). Bei der Einw. von $FeCl_3$ auf ein Gemisch von m-Xylol und Acetylchlorid, neben viel 2.4-Dimethyl-acetophenon (MEISSEL, *B.* **32**, 2419). Das Nitril bildet sich neben dem Nitril der 2.6-Dimethyl-benzoesäure und dem 2.4-Dimethyl-benzaldoxim bei der Einw. von Knallquecksilber auf m-Xylol in Gegenwart von wasserhaltigem Aluminiumchlorid (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 327). Man kann das Nitril mit alkoh. Kalilauge (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1012) oder durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 180° (JACOBSEN, *B.* **11**, 18) verseifen. Zweckmäßiger ist es, das Nitril durch Behandlung mit 85%iger Schwefelsäure in das Amid überzuführen und dieses zur Säure zu verseifen (S. 531) (BIRUKOW, *A.* **240**, 286; *B.* **20**, 871). Asymm. m-Xylylsäure entsteht beim Behandeln von asymm. Brom-m-xylol (Bd. V, S. 374) mit CO_2 und Natrium (KEKULÉ, *A.* **137**, 186). Das Nitril bildet sich beim Destillieren von Phosphorsäure-tris-[2.4-dimethyl-phenylester] (Bd. VI, S. 488) mit Kaliumcyanid (KREYSLER, *B.* **18**, 1713). Das Nitril entsteht ferner durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit Kaliumcyanid (JACOBSEN, *B.* **11**, 18). Asymm. m-Xylylsäure wird durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1522) mit Natriumformiat erhalten (JACOBSEN, *B.* **11**, 18). Das Nitril entsteht, wenn man 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol in verd. Salzsäure diazotiert und die erhaltene Diazoniumsalzlösung in eine auf 90° erwärmte Kaliumcuprocyanidlösung einträgt (BIRUKOW, *A.* **240**, 286; *B.* **20**, 871). Das Nitril entsteht ferner beim Erhitzen von 4-Formamino-1.3-dimethyl-benzol mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1011). Asymm. m-Xylylsäure erhält man neben asymm. o-Xylylsäure und anderen Produkten beim Kochen von Pseudocumol mit verd. Salpetersäure (FITTIG, LAUBINGER, *A.* **151**, 269; BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 166). Durch Oxydation von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd an der Luft (HARDING, COHEN, *Am. Soc.* **23**, 596; vgl. FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 473). Aus dem 2.4-Dimethyl-benzaldehyd durch Einw. von Natronlauge, neben 2.4-Dimethyl-benzylalkohol (HAR., CO.; FR., M.). Das Nitril bildet sich, wenn man 2.4-Dimethyl-benz-antialdoxim mit Essigsäureanhydrid behandelt und das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert (FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 491). Asymm. m-Xylylsäure erhält man, wenn man 2.4-Dimethyl-acetophenon mit $KMnO_4$ in der Kälte oxydiert und das Kaliumsalz der erhaltenen 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1291) in Wasser mit H_2O_2 behandelt (BOESEKEN, *R.* **26**, 287). Aus 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure durch Kochen mit Salpetersäure (D: 1,10) (CLAUS, *B.* **19**, 231) oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 369). Bei der Oxydation von n-Heptadecyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 348) mit Salpetersäure (D: 1,15) (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 394). Beim Kochen von 2.4.2'.4'-Tetramethyl-stilben (Bd. V, S. 651) mit verd. Salpetersäure (HEPP, *B.* **7**, 1417). Durch Erwärmen der Cineolsäure $HO_2C\cdot(CH_3)C{<}{\begin{smallmatrix}O\cdot C(CH_3)_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2593) oder des Cineolsäureanhydrids (Syst. No. 2760) oder der Verbindung $\underset{\displaystyle O\text{———————}CO}{CH_3\cdot C{<}{\begin{smallmatrix}O\cdot C(CH_3)_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH}$ (Syst. No. 2739) mit konz. Schwefelsäure (RUPE, LOTZ, *B.* **39**, 4085). — Nadeln (aus heißem Wasser). Monoklin oder triklin (HA., CO.). F: 125—126° (JACOBSEN, *B.* **11**, 18), 126° (FI., LAU.; BENT., PER.), 127° (BOE.). Sublimiert unzersetzt (FI., LAU.). Kp_{727}: 267° (ADOR, MEIER). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem, leicht in heißem Alkohol (FI., LAU.), löslich in Toluol, Xylol, Benzol, Chloroform, Aceton (HA., CO.). — Geht bei der Oxydation mit verd. Chromsäuregemisch oder mit verd. Salpetersäure (FI., LAU.), oder mit $KMnO_4$ (BENT., PER.) in Methylterephthalsäure (Syst. No. 979) über. Wird durch Natrium und Isoamylalkohol zu Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure (S. 54) und zu Hexahydro-asymm.-m-xylylsäure (S. 24) reduziert (BENT., PER.). Kondensiert sich mit tertiären aromatischen Aminen zu Farbstoffen der Malachitgrünreihe (BAYER & Co., D. R. P. 101426; *C.* **1899 I**, 1090). — $AgC_{10}H_9O_2$. Nadeln (aus heißem Wasser oder aus siedendem absol. Alkohol). Schwer löslich (ADOR, MEIER). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (FI., LAU.). — $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 8H_2O$ (?). Strahlig-krystallinische Masse (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (FI., LAU.). — Verbindung mit Schwefelsäure $C_9H_{10}O_2 + 1\frac{1}{2}H_2SO_4$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzoesäure durch Lösen in 96%iger Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 351).

Chlorid $C_9H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_3\cdot COCl$. *B.* Aus asymm. m-Xylylsäure und PCl_5 (ADOR, MEIER, *B.* **12**, 1970). — Nadeln. F: 25,5—25,6°. Kp: 234—236°.

Amid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (ADOR, MEIER, *B.* **12**, 1970). Weitere Bildungen s. im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 179—181° (A., M.), 178—179° (GATTERMANN, ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1196). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr löslich in Alkohol (A., M.). — Wird beim Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt; verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche durch Wasser zerlegt werden (A., M.).

Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Siehe im Artikel 2.4-Dimethylbenzoesäure. — Prismatische Krystalle von bittermandelölartigem Geruch (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1012). F: 23° (FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 492), 23—25° (HINRICHSEN, *B.* **21**, 3083). Kp: 222° (GA., ME.), 223—224° (H.). D^{19}: 0,9871 (H.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol 2.4-Dimethyl-benzylamin (H.). Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylamin im Druckrohr auf 80—85° 2.4-Dimethyl-benzamidoxim (OPPENHEIMER, *B.* **22**, 2443). Wird durch alkoh. Kalilauge (GA., ME.) oder durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 180° (JACOBSEN, *B.* **11**, 18) zur Säure verseift. Liefert bei gelindem Erwärmen mit 85 %iger Schwefelsäure das Amid (BIRUKOW, *A.* **240**, 286; *B.* **20**, 871). Läßt sich durch Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht in den entsprechenden Iminoäther überführen (PINNER, *B.* **23**, 2918). — $C_9H_9N + CuCl$. Weiße Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 787).

2.4-Dimethyl-benzamidoxim, asymm. m-Xylylsäure-amidoxim $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von asymm. m-Xylylsäure-nitril mit Hydroxylamin im verschlossenen Gefäß auf 80—85° (OPPENHEIMER, *B.* **22**, 2443). — Nadeln. F: 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — Verbindung mit Chloral $C_9H_{12}ON_2 + C_2HOCl_3$. *B.* Aus den äquivalenten Mengen der Komponenten (OPPENHEIMER, *B.* **22**, 2447). — Schuppen. F: 112°. Wird von Wasser gespalten.

2.4-Dimethyl-benzureidoxim, asymm. m-Xylylsäure-ureidoxim $C_{10}H_{13}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(NH \cdot OH):N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 2.4-Dimethyl-benzamidoxim und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (O., *B.* **22**, 2447). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

O-Äthyl-2.4-dimethyl-benzamidoxim, 2.4-Dimethyl-benzamidoximäthyläther $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2.4-Dimethyl-benzamidoxims mit C_2H_5I (O., *B.* **22**, 2444). — Nadeln. F: 172°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

O-Acetyl-2.4-dimethyl-benzamidoxim, 2.4-Dimethyl-benzamidoximacetat $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2.4-Dimethyl-benzamidoxim und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid in Äther (O., *B.* **22**, 2445). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Äther. — Geht beim Erhitzen in 5-Methyl-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) über.

O-Benzoyl-2.4-dimethyl-benzamidoxim, 2.4-Dimethyl-benzamidoximbenzoat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzamidoxim mit Benzoylchlorid (O., *B.* **22**, 2444). — Krystalle. F: 158°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — Spaltet beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung von 5-Phenyl-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4496).

O-Carbäthoxy-2.4-dimethyl-benzamidoxim, 2.4-Dimethyl-benzamidoxim-O-carbonsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorameisensäureäthylester in eine kalte Lösung von 2.4-Dimethyl-benzamidoxim in Chloroform (O., *B.* **22**, 2446). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in Ligroin.

5-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure, 5-Brom-asymm.-m-xylylsäure $C_9H_9O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei ca. 1-stdg. Erwärmen von 1 Tl. 5-Brom-pseudocumol mit einer eisessigsauren Lösung von 2 Tln. CrO_3 (SÜSSENGUTH, *A.* **215**, 244). Beim Bromieren von asymm. m-Xylylsäure in Eisessig (GUNTER, *B.* **17**, 1608). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 172—173° (S.), 174° (G.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in Nadeln (S.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Benzol und in kaltem Wasser (S.). Die Salze der schweren Metalle zersetzen sich sehr leicht. — $KC_9H_8O_2Br + xH_2O$. Nadeln. Sehr leicht lsölich in Wasser; verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser (S.). — $Ca(C_9H_8O_2Br)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (S.). — $Ba(C_9H_8O_2Br)_2 + 6H_2O$. Nadelbüschel. Leicht löslich in Wasser (S.).

6-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure, 6-Brom-asymm.-m-xylylsäure $C_9H_9O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Brom-2.4-dimethyl-acetophenon mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (NOYES, *Am.* **20**, 802). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°.

6-Jod-2.4-dimethyl-benzonitril, 6-Jod-asymm.-m-xylylsäure-nitril $C_9H_8NI = (CH_3)_2C_6H_2I \cdot CN$. *B.* Aus 5-Jod-4-amino-m-xylol durch Austausch von NH_2 gegen CN

(KERSCHBAUM, *B.* **28**, 2800). — Gelbliche Nädelchen (aus Ligroin). F: 135°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

x-Jod-2.4-dimethyl-benzoesäure, eso-Jod-asymm.-m-xylylsäure $C_9H_9O_2I$ = $(CH_3)_2C_6H_2I\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von (nicht einheitlichem?) 6-Jod-2.4-dimethyl-acetophenon mit $KMnO_4$, neben der bei 172—173° schmelzenden isomeren Säure $C_9H_9O_2I$ (s. u.) (NOYES, *Am.* **20**, 805). — Krystalle (aus Alkohol). F: 196—197°. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Gibt durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak asymm. m-Xylylsäure. — $Cu(C_9H_8O_2I)_2 + xH_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. — Das Bariumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser.

x-Jod-2.4-dimethyl-benzoesäure, eso-Jod-asymm.-m-xylylsäure $C_9H_9O_2I$ = $(CH_3)_2C_6H_2I\cdot CO_2H$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 172—173°; leichter löslich als die Säure vom Schmelzpunkt 196—197° (NOYES, *Am.* **20**, 806). — Gibt durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak asymm. m-Xylylsäure. — $Ba(C_9H_8O_2I)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

x.x-Dinitroso-2.4-dimethyl-benzoesäure (?), eso-Dinitroso-asymm.-m-xylylsäure (?) $C_9H_8O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO)_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus x.x-Dinitroso-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 490). — F: 166°.

3-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure, 3-Nitro-asymm.-m-xylylsäure $C_9H_9O_4N$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon mit verd. $KMnO_4$-Lösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 500). — Nadeln oder Säulen. F: 135°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, kaum in kaltem Wasser. — $Ba(C_9H_8O_4N)_2$. Körner. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure, 5-Nitro-asymm.-m-xylylsäure $C_9H_9O_4N$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 5-Nitro-pseudocumol mit Chromsäuregemisch (SCHAPER, *Z.* **1867**, 13; *J.* **1867**, 699). Bei der Oxydation von 5-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon mit $KMnO_4$ oder mit verd. Salpetersäure in der Wärme (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 495). Das Nitril (s. u.) entsteht aus 6-Nitro-4-amino-m-xylol nach SANDMEYER; es wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 145—155° verseift (AHRENS, *A.* **271**, 18). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 195° (SCH.; C.), 196—197° (A.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem (SCH.; A.), leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und CS_2 (C.). — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SCH.). — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 9H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SCH.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der alkoh. Lösung der Säure durch HCl (AHRENS, *A.* **271**, 19). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75—76°.

Amid $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt eine Chloroformlösung der Säure mit PCl_5, destilliert das Chloroform und $POCl_3$ ab und schüttelt den Rückstand mit konz. Ammoniak (AHRENS, *A.* **271**, 19). — Krystalle. F: 183°.

Nitril $C_9H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Nitro-4-amino-m-xylol nach SANDMEYER (AHRENS, *A.* **271**, 18). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°.

x-Nitroso-x-nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure (?), eso-Nitroso-eso-nitro-asymm.-m-xylylsäure (?) $C_9H_8O_5N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO)(NO_2)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure (D: 1,5) (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 489, 491). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 256°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Eisessig, fast unlöslich in CS_2 und Benzol.

3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-benzoesäure, eso-Dinitro-asymm.-m-xylylsäure $C_9H_8O_6N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-acetophenon mit $KMnO_4$ (CLAUS, *J. pr.* **41**, 502). Beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] **43**, 120). — Krystalle. F: 199—200° (C.), 197° (F., H.). Sublimiert in langen, seidenartigen Nadeln (C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, schwer in heißem Wasser (C.). — $AgC_9H_7O_6N_2$. Käsiger Niederschlag (C.). — $Ca(C_9H_7O_6N_2)_2$. Schmale Blättchen (aus Wasser) (C.). — $Ba(C_9H_7O_6N_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Schüppchen (aus Wasser) (C.).

13. ***1.4-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.5-Dimethyl-benzoesäure, p-Xylylsäure,*** „Isoxylylsäure" $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. Stellungsbezeichnung in den von „p-Xylylsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Aus p-Xylol mit Eisessig, $ZnCl_2$ und $POCl_3$ (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] **43**, 121). Das Amid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus p-Xylol, CS_2 und Carbamidsäurechlorid $H_2N\cdot COCl$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 54; GA., *B.* **32**, 1118). Zur Verseifung des Amids vgl. SCHMID, DECKER, *B.* **39**, 938. Aus p-Xylol und Knallquecksilber in Gegenwart von wasserhaltigem Aluminiumchlorid erhält man neben dem Oxim des 2.5-Dimethyl-benzaldehyds das Nitril der p-Xylylsäure; durch

CO_2H (1); CH_3 (2[1]) an 2; CH_3 (5[1]) an 5; Ringpositionen 1–6

Verseifung geht es in diese über (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 330). Man behandelt ein Gemenge von Brom-p-xylol und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam und verseift den entstandenen Ester (JACOBSEN, *B.* **14**, 2111). Das Nitril erhält man aus p-Xylidin nach dem SANDMEYERschen Verfahren (SCHMID, DECKER, *B.* **39**, 938). p-Xylylsäure entsteht aus 2.5-Dimethyl-benzaldehyd durch Einw. von wäßr. Kalilauge (FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 487). Das Nitril erhält man aus dem anti-Oxim des 2.5-Dimethyl-benzaldehyds bei der Destillation seines Acetylderivates unter vermindertem Druck sowie aus dem syn-Oxim bei Einw. von Acetanhydrid (FR., MU., *G.* **32** II, 484). p-Xylylsäure entsteht bei der Oxydation von 2.5-Dimethyl-acetophenon mit verd. Salpetersäure (CLAUS, WOLLNER, *B.* **18**, 1858; BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 180). Durch Erhitzen von 2.5-Dimethyl-phenylglyoxylsäure mit konz. Schwefelsäure auf 100° erhält man ebenfalls p-Xylylsäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 941). — Große Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (korr.); Kp: 268° (korr.) (J.). Sublimiert in Nadeln; leicht flüchtig mit Wasserdampf (J.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem, äußerst löslich in Alkohol (J.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 4-Methyl-isophthalsäure (J.). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Strahlige Krusten. Mäßig leicht löslich in kaltem sowie in heißem Wasser (J.). — $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$. Sehr kleine Nadeln. Leicht löslich (J.). — Verbindung mit Schwefelsäure $C_9H_{10}O_2 + H_2SO_4$. *B.* Durch Lösen von 2.5-Dimethyl-benzoesäure in 96%iger Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 351).

Amid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem (nicht beschriebenen) Chlorid und Ammoniumcarbonat (JACOBSEN, *B.* **14**, 2112). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 186°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Gelbes Öl; erstarrt unterhalb 10° (SCHMID, DECKER, *B.* **39**, 938). F: 5,5° (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 330), 13—14,5° (FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 484). Kp_{730}: 223—226°; flüchtig mit Wasserdampf (SCHM., D.).

14. ***1.2-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(4), 3.4-Dimethyl-benzoesäure, asymm. o-Xylylsäure*** („Paraxylylsäure") $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. Stellungsbezeichnung in den von „asymm. o-Xylylsäure" abgeleiteten Namen, siehe nebenstehende Formel. — *B.* Das Amid entsteht aus o-Xylol und Carbamidsäurechlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 52; GATT., *B.* **32**, 1118). Zur Verseifung vgl. GATT. Man trägt $AlCl_3$ in die erwärmte Lösung von Diphenylcarbamidsäurechlorid in o-Xylol ein und erhitzt das entstandene N.N-Diphenyl-3.4-dimethyl-benzamid mit konz. Salzsäure (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* **20**, 2119). 3.4-Dimethyl-benzoesäure entsteht beim Kochen von o-Xylol mit Eisessig, Chlorzink und $POCl_3$ (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] **43**, 122). Das Nitril entsteht neben dem Nitril der vic.-o-Xylylsäure und dem 3.4-Dimethyl-benzaldoxim (F: 106°) bei der Einw. von Knallquecksilber auf o-Xylol in Gegenwart von wasserhaltigem $AlCl_3$; es läßt sich zur Säure verseifen (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 328). Man behandelt 4-Brom-o-xylol mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam und verseift den entstandenen Ester (JACOBSEN, *B.* **17**, 2374). Das Nitril entsteht beim Destillieren von Phosphorsäure-tris-[3.4-dimethyl-phenylester] mit KCN (KREYSLER, *B.* **18**, 1711). 3.4-Dimethyl-benzoesäure erhält man beim Schmelzen des Kaliumsalzes der o-Xylol-sulfonsäure-(4) mit Natriumformiat (J., *B.* **11**, 23), das Nitril aus dem Kaliumsalz der o-Xylol-sulfonsäure-(4) mit KCN (J., *B.* **11**, 23). Bei der Oxydation von Pseudocumol durch verd. Salpetersäure entsteht 3.4-Dimethyl-benzoesäure, neben asymm. m-Xylylsäure und anderen Produkten (FITTIG, LAUBINGER, *A.* **151**, 269, 275; BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 165). Durch Oxydation von 1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol mit verd. Salpetersäure (ARMSTRONG, MILLER, *B.* **16**, 2258; vgl. FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* **145**, 15). In geringer Menge entsteht 3.4-Dimethyl-benzoesäure neben anderen Produkten beim Erhitzen von Campher mit Schwefelsäure auf 105—110° (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 376). Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Tl. Isolauronsäure (Syst. No. 1285) mit 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (KÖNIGS, MEYER, *B.* **27**, 3468). — Prismen (aus Alkohol). F: 163° (FI., LAU.), 164° (J., *B.* **17**, 2374), 166° (LELL., BENZ, *B.* **24**, 2115). Sublimierbar; fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, sehr leicht in Alkohol (FI., LAU.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Methylterephthalsäure (BENT., PER.). 3.4-Dimethyl-benzoesäure wird durch Natrium und Isoamylalkohol unter Bildung von Tetrahydro-asymm.-o-xylylsäure (S. 54) und von Hexahydro-asymm.-o-xylylsäure (S. 25) reduziert (BENT., PER.). — Silbersalz. Nädelchen (KÖNIGS, MEYER). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Spieße (aus Wasser) (FI., LAU.). — $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (FI., LAU.). — Verbindung mit Schwefelsäure $C_9H_{10}O_2 + H_2SO_4$. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-benzoesäure durch Lösen in 96%iger Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 351).

Amid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 130—131° (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 52).

Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CN$. *B.* siehe im Artikel asymm. o-Xylylsäure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 66° (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 329). Kp: 230—232° (KREYSLER, *B.* **18**, 1712). Mischt sich mit Alkohol und Äther (KR.).

x-Brom-3.4-dimethyl-benzoesäure, eso-Brom-asymm.-m-xylylsäure $C_9H_9O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Bromieren von 3.4-Dimethyl-benzoesäure (GUNTER, *B.* **17**, 1609). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 189°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

15. ***3.5-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.5-Dimethyl-benzoesäure, symm. m-Xylylsäure, Mesitylensäure*** $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Nach diesem Schema werden in diesem Handbuch auch die von „symm. m-Xylylsäure" und von „Mesitylensäure" abgeleiteten Namen beziffert. — *B.* Beim Kochen von Mesitylen mit verd. Salpetersäure (FITTIG, *A.* **141**, 144). Man fügt zu 10 g symm. Brom-m-xylol und 5,8 g Chlorameisensäureester in 50 g absol. Äther unter Kühlung 2,5 g Natriumdraht und läßt 24 Stdn. stehen; dann wird der Äther verdampft und der Rückstand mit alkoh. Kali gekocht (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1973). Beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° oder beim Erhitzen eines Gemenges von Natriumäthylat und Natriumacetat mit Zinkstaub (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* **202**, 310, 316). — Nadeln (aus Wasser), Blätter und Nadeln (aus heißem Alkohol durch heißes Wasser). Monoklin prismatisch (CALDERON, *Z. Kr.* **4**, 235; *J.* **1880**, 371; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 752). F: 166° (FI.). Sublimierbar und flüchtig mit Wasserdampf (FI.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol (FI.). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Molekulare Verbrennungswärme beim konstanten Druck: 1085,2 Cal., beim konstanten Volumen: 1084,3 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 135). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,8\times 10^{-5}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 397). — Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylol (FITTIG, VELGUTH, *A.* **148**, 2). Geht durch Oxydation mit Chromsäure in Uvitinsäure und Trimesinsäure über (FI.; FI., FURTENBACH, *Z.* **1868**, 1; *A.* **147**, 294). Liefert beim Stehen mit Brom ein Gemisch von viel 2-Brom-3.5-dimethyl-benzoesäure mit etwas 4-Brom-3.5-dimethyl-benzoesäure (SCHMITZ, *A.* **193**, 172). Beim Nitrieren von Mesitylensäure mit rauchender Salpetersäure (D: 1,525) unterhalb 15° entsteht ein Gemisch von 2-Nitro- und 4-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure (SCHMITZ, *A.* **193**, 162; BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 28). Läßt man aber die Temperatur auf 40—50° steigen, so werden 2.4-Dinitro- und 2.6-Dinitro-3.5-dimethyl-benzoesäure gebildet (BA., DE.). Geschwindigkeit der Amidbildung beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 210—212°: MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903** I, 1121. — $NaC_9H_9O_2$ (bei 130°). Strahlig-krystallinische Masse (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (FI.). — $AgC_9H_9O_2$. Nadeln (aus siedendem Wasser). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (FI.). Enthält 1 H_2O (HALL, REMSEN, *Am.* **2**, 140; *J.* **1880**, 923). — $Mg(C_9H_9O_2)_2 + 5\,H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (FI., BRUECKNER, *A.* **147**, 45). — $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 5\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in ca. 150 Tln. kaltem Wasser (SALZER, *B.* **31**, 505). — $Ba(C_9H_9O_2)_2$. Prismen. Leichter löslich in Wasser als das Calciumsalz (FI.). — $Zn(C_9H_9O_2)_2$ (bei 130°). Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser (FI., BR.). — $Mn(C_9H_9O_2)_2$. Fleischfarbene Schuppen (FI., BR.). — $Ni(C_9H_9O_2)_2$ (bei 130°). Hellgrüne Krusten (FI., BR.). — Verbindung mit Schwefelsäure $C_9H_{10}O_2 + H_2SO_4$. *B.* Durch Lösen von 3.5-Dimethyl-benzoesäure in 96%iger Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 351).

CO_2H (1); CH_3 (5¹), CH_3 (3¹); Ringpositionen 1–6

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung der Mesitylensäure in Alkohol mit HCl (FITTIG, BRUECKNER, *A.* **147**, 46). — Rosenölartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei 0°. Kp: 241°.

Chlorid $C_9H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_3\cdot COCl$. Öl. Kp_{10}: 109,5° (korr.) (WEILER, *B.* **32**, 1910).

Amid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem (nicht rein dargestellten) Chlorid und konz. wäßr. Ammoniak (FITTIG, BRUECKNER, *A.* **147**, 47). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 133°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

4-Chlor-3.5-dimethyl-benzoesäure, 4-Chlor-symm.-m-xylylsäure, 4-Chlor-mesitylensäure $C_9H_9O_2Cl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von eso-Chlor-mesitylen mit verd. Salpetersäure (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* **150**, 325). — Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser,

leicht in Alkohol. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdampf. Sublimiert nicht unzersetzt. — $Ca(C_9H_8O_2Cl)_2 + 5 H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Leichter löslich als das Bariumsalz. — $Ba(C_9H_8O_2Cl)_2 + 4 H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2-Brom-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2-Brom-symm.-m-xylylsäure, 2-Brom-mesitylensäure $C_9H_9O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben wenig 4-Brom-mesitylensäure bei 36-stdg. Stehen von Mesitylensäure mit Brom; man trennt die Säuren in Form ihrer Bariumsalze (SCHMITZ, *A.* **193**, 172). Aus 2-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen Brom (SCH., *A.* **193**, 176). — Prismen (aus Alkohol), feine Nadeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (CALDERON, *Z. Kr.* **4**, 236; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 752). F: 146—147°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (SCH.). — $Ca(C_9H_8O_2Br)_2 + 2 H_2O$. Sehr feine, kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SCH.). — $Ba(C_9H_8O_2Br)_2 + 4 H_2O$. Monoklin prismatisch (FRIEDLÄNDER, *Z. Kr.* **3**, 178; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 753). Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH.).

4-Brom-3.5-dimethyl-benzoesäure, 4-Brom-symm.-m-xylylsäure, 4-Brom-mesitylensäure $C_9H_9O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von eso-Brom-mesitylen mit Chromsäuregemisch oder mit verd. Salpetersäure (FITTIG, STORER, *A.* **147**, 8). In kleiner Menge beim Bromieren von Mesitylensäure (SCHMITZ, *A.* **193**, 174). Aus 4-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (SCH.). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (CALDERON, *Z. Kr.* **4**, 237; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 752). F: 212° (F., ST.), 214—215° (SCH.). Fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol (F., ST.). — $KC_9H_8O_2Br$. Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., ST.). — $Ca(C_9H_8O_2Br)_2$. Haarfeine, lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F., ST.). Enthält $5 H_2O$ (SÜSSENGUTH, *A.* **215**, 247). — $Ba(C_9H_8O_2Br)_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (F., ST.; SCH.).

2.4- oder 2.6-Dibrom-3.5-dimethyl-benzoesäure, eso-Dibrom-symm.-m-xylylsäure, eso-Dibrom-mesitylensäure $C_9H_8O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von eso-Dibrom-mesitylen mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (SÜSSENGUTH, *A.* **215**, 250). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Benzol). F: 194—195°. Sublimiert unzersetzt in glänzenden Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol, schwerer in Benzol. — $Ca(C_9H_7O_2Br_2)_2 + 7 H_2O$. Nadeln oder Tafeln. — $Ba(C_9H_7O_2Br_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2-Nitro-symm.-m-xylylsäure, 2-Nitro-mesitylensäure $C_9H_9O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben wenig 4-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure beim Eintragen von Mesitylensäure in rauchende Salpetersäure; man trennt die Säuren in Form ihrer Bariumsalze unterhalb 15° (SCHMITZ, *A.* **193**, 162, 166; BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 27). Durch Oxydation von 2.1^1-Dinitro-mesitylen mit $KMnO_4$ (KONOWALOW, *B.* **29**, 2202; Ж. **31**, 270; *C.* **1899** I, 1238). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 211° (B., D.), 210—212°; schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem (SCH.). — Calciumsalz. Nadeln (aus Wasser) (SCH.). — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 4 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, in fast jedem Verhältnisse in heißem (SCH.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure in Alkohol durch HCl (SCHMITZ, *A.* **193**, 167). — Tafeln (aus Alkohol). F: 64—65°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure, 4-Nitro-symm.-m-xylylsäure, 4-Nitro-mesitylensäure $C_9H_9O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Mesitylensäure in rauchende Salpetersäure unterhalb 15° (SCHMITZ, *A.* **193**, 162; BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 27). Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Mesitylensäure, durch Kochen von Mesitylen mit verd. Salpetersäure (FITTIG, *A.* **141**, 149; F., BRUECKNER, *A.* **147**, 48; SCHMITZ, *A.* **193**, 168). Beim Behandeln von eso-Nitro-mesitylen mit CrO_3 und Eisessig (EMERSON, *Am.* **8**, 269). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (CALDERON, *Z. Kr.* **4**, 237; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 753). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem, leicht in heißem Alkohol (F.; SCH.). Die aus Wasser oder schwachem kaltem Alkohol krystallisierte Säure schmilzt bei 174—176° (SCH.), bei 179° (JACOBSEN, *B.* **11**, 2054). Die aus heißem starkem (oder absol.) Alkohol krystallisierte Säure schmilzt bei 214—220° (SCH.), bei 223° (J.). Krystallisiert man die hoch schmelzende Säure aus Wasser um, so schmilzt sie wieder bei 179° (J.). — $AgC_9H_8O_4N$. Unlöslich in kaltem Wasser (F., B.). — $Mg(C_9H_8O_4N)_2 + 11 H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther (F., B.). — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 6 H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (SCH.). — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 4 H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.). Krystallisiert auch mit $2 H_2O$ und mit $6 H_2O$ (F.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoh. Lösung der 4-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure mit HCl (FITTIG, BRUECKNER, *A.* **147**, 50). — Prismen (aus Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2.4-Dinitro-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2.4-Dinitro-symm.-m-xylylsäure, 2.4-Dinitro-mesitylensäure $C_9H_8O_6N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben der 2.6-Dinitro-3.5-dimethyl-benzoesäure, wenn man Mesitylensäure in rauchende Salpetersäure (D: 1,525) einträgt und die Temperatur auf 40—50° steigen läßt; man trennt die Säuren in Form ihrer Bariumsalze (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 32). — Nadeln (aus Wasser oder Xylol). F: 210,5—211° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Xylol, sehr wenig in Wasser und Ligroin. — Bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht eine Nitroaminomesitylensäure (Syst. No. 1905), bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.4-Diamino-m-xylol.

2.6-Dinitro-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2.6-Dinitro-symm.-m-xylylsäure, 2.6-Dinitro-mesitylensäure $C_9H_8O_6N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Farblose Prismen. F: 215,5—216° (korr.); leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in heißem Xylol, ziemlich schwer in Chloroform und Wasser (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 29). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 4.6-Diamino-m-xylol, bei der Reduktion mit Schwefelammonium 6-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-benzoesäure (Syst. No. 1905).

2-Azido-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2-Azido-symm.-m-xylylsäure, 2-Azido-mesitylensäure $C_9H_9O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_2(N_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Azido-3.5-dimethyl-benzaldehyd mit $KMnO_4$ bei 100° (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1320). Man diazotiert 2-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, stellt das Diazoniumperbromid dar und behandelt dieses mit konz. Ammoniak (B., D.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 156° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und kaltem Ligroin.

16. ***3-Methyl-bicyclo-[0.1.4]-heptadien-(2.4)-carbonsäure-(7), 3-Methyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)*** $C_9H_{10}O_2 = \begin{matrix} HC{=}CH-CH \\ CH_3\cdot C{=}CH-CH \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_7H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diazoessigester und Toluol durch 8-stdg. Kochen unter Druck (Siedepunkt des Gemisches 118°), neben 4-Methyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1)-äthylester, Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester und anderen Produkten (BUCHNER, FELDMANN, *B.* **36**, 3513).

Amid $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_7H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 2-tägiges Schütteln des rohen Äthylesters mit bei 0° gesättigtem Ammoniakwasser (BUCHNER, FELDMANN, *B.* **36**, 3514). — Blättchen (aus Äther oder Wasser). F: 131°. Sehr leicht löslich in Äther. Färbt sich an der Luft allmählich gelb, mit konz. Schwefelsäure stark rot. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure unter vermindertem Druck ein Öl (vermutlich die freie Säure), das sich mit konz. Schwefelsäure gelbrot, dann braun und schmutziggrün färbt. Beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure unter gewöhnlichem Druck entsteht p-Tolylessigsäure und m-Tolylessigsäure.

4. Carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***3.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(2.5.7)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3):CH \\ CH_3\cdot C:CH\text{——}CH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 500 g m-Xylol und 50 g Diazoessigsäureäthylester (Syst. No. 3642) etwa 4 Stdn. am Rückflußkühler, destilliert das unveränderte m-Xylol im Vakuum ab und reinigt den Rückstand durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Das bei 10 mm Druck bei 125—135° destillierende Estergemisch (roher Dimethyl-norcaradien-carbonsäure-äthylester, S. 555) wird mit der 20-fachen Menge 6%iger Natronlauge gekocht, bis der Geruch nach Ester verschwunden ist. Nach dem Abfiltrieren der neutralisierten Lösung setzt man tropfenweise verd. Schwefelsäure zu, solange die ausgeschiedene Säure feste Konsistenz zeigt und gleichzeitig die überstehende Flüssigkeit klar bleibt (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 22, 26). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure starke Gelbfärbung, die beim Stehen verschwindet. Gibt mit HBr in Eisessig bei 100° im geschlossenen Rohr 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure. — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Nädelchen (aus Wasser). Hygroskopisch.

Amid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_7H_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt 3.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(2.5.7)-carbonsäure-(1) in das Chlorid über und trägt letzteres in konz. Ammoniak ein (B., D., *A.* **358**, 27). — Nädelchen (aus Wasser oder Äther). F: 107°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt sich beim Liegen an der Luft gelb und verharzt.

2. ***γ-Phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf [γ-Phenyl-propyl]-magnesiumbromid (Grignard, *C. r.* **138**, 1049). Bei längerem Behandeln von γ-Phenyl-vinylessigsäure (Syst. No. 949) mit Natriumamalgam in der Wärme (Fittig, Jayne, *A.* **216**, 108; Sudborough, Gittins, *Soc.* **95**, 318; vgl. Kipping, Hill, *Soc.* **75**, 147). Beim Erhitzen von γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure (Syst. No. 1074) mit Jodwasserstoffsäure auf 150° (Burcker, *A. ch.* [5] **26**, 459). Bei 10-stdg. Kochen von 5 g γ-Phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2463) mit 50 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 7,5 g rotem Phosphor (Fittig, Shields, *A.* **288**, 204). Bei der Reduktion von α-Oxy-β-benzal-propionsäure (Syst. No. 1082) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam unter Durchleiten von CO_2 (Fittig, Petkow, *A.* **299**, 28). Bei mehrstündigem Erhitzen von β-Benzoyl-propionsäure (Syst. No. 1291) mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° (Pulvermacher, *B.* **26**, 464; vgl. Fittig, *A.* **299**, 4; Fittig, Ginsberg, *A.* **299**, 16). Aus γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure (Syst. No. 1905) durch Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff (v. Braun, *C.* **1909** II, 1993). Neben γ-Phenyl-buttersäure-amid (s. u.) und Benzoesäure aus Propyl-phenyl-keton (Bd. VII, S. 313) und gelbem wäßr. Schwefelammonium bei 200° unter Druck (Willgerodt, Merk, *J. pr.* [2] **80**, 197). Aus [β-Phenäthyl]-malonsäure (Syst. No. 981) bei 140° (E. Fischer, Schmitz, *B.* **39**, 2212). Entsteht neben Benzylbernsteinsäure beim Kochen von γ-Phenyl-paraconsäure

$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$
O————————CO
(Syst. No. 2619) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (Fit., Sh., *A.* **288**, 208). Durch Oxydation von 2-[γ-Phenyl-propyl]-furan (Syst. No. 2368) mit $KMnO_4$ (Semmler, *B.* **39**, 728). — Blättchen (aus Wasser). F: 51° (E. Fisch., Sch.), 51,7° (Fit., Sh.), 52° (Se.). Siedet unzersetzt gegen 290° (Fit., J.). Kp_{10}: ca. 165° (Se.). Ziemlich löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Fit., J.; W., M.). Geschwindigkeit der Veresterung durch Methylalkohol in Gegenwart von HCl: Su., Gi. — Geht im Organismus des Hundes beim Verfüttern in Phenacetursäure über (Knoop, *B. Ph. P.* **6**, 155); dieselbe Verbindung läßt sich bei Hunden auch nach subcutaner Injektion von phenylbuttersaurem Natrium im Harn neben der linksdrehenden β-Oxy-γ-phenyl-buttersäure nachweisen (Dakin, *C.* **1908** II, 1885). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Wird im Vakuumexsiccator wasserfrei; das wasserhaltige Salz verwandelt sich beim Erhitzen schon unterhalb 100° in eine zähe Masse; das wasserfreie Salz kann auf 120° ohne Veränderung erhitzt werden (Fit., Sh., *A.* **288**, 205). Die kalt gesättigte wäßr. Lösung des Calciumsalzes trübt sich nicht beim Erhitzen (Unterschied vom Calciumsalz der β-Phenyl-buttersäure) (E. Fisch., Sch.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$ (W., M.).

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus γ-Phenyl-buttersäure und PCl_5 (Kipping, Hill, *Soc.* **75**, 147). — Flüssig. — Erstarrt beim Eingießen in Wasser rasch zu Krystallen, welche durch Wasser nur langsam zersetzt, von kalter verd. Sodalösung nicht direkt gelöst werden. — Durch Einw. von $AlCl_3$ entsteht α-Keto-tetrahydronaphthalin (Bd. VII, S. 370).

Amid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Propyl-phenyl-keton und gelbem wäßr. Schwefelammonium bei 200° unter Druck (Willgerodt, Merk, *J. pr.* [2] **80**, 197). — Blätter (aus Wasser). F: 84,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

γ-Chlor-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2463) und bei 0° gesättigter Salzsäure (Fittig, Morris, *A.* **256**, 158). — Krystalle (aus CS_2). F: 70°. — Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Spaltung in HCl und γ-Phenyl-butyrolacton.

γ-Brom-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Tl. γ-Phenyl-vinylessigsäure mit 10 Tln. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (Fittig, Jayne, *A.* **216**, 102). Aus γ-Phenyl-butyrolacton und gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure (Fittig, Morris, *A.* **256**, 158). — Krystalle (aus CS_2). F: 69° (F., J.; F., M.). — Spaltet beim Erwärmen auf 55—60° HBr ab (F., J.). Zerfällt mit verd. Sodalösung sofort in HBr und γ-Phenyl-butyrolacton (F., J.); die gleiche Spaltung erfolgt in Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei gelindem Erwärmen sofort (F., M.).

β-Brom-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen von γ-Phenyl-crotonsäure (S. 614) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (Fittig, Luib, *A.* **283**, 303). — Prismen (aus Ligroin). F: 54°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Ligroin. — Beim Kochen mit 100 Tln. Wasser entstehen β-Oxy-γ-phenyl-buttersäure und geringe Mengen eines öligen neutralen Produktes.

α-Brom-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus [β-Phenäthyl]-brommalonsäure beim Erhitzen auf 160—165°, bis die Gasentwicklung beendet

ist (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2213). — Dickes Öl. $Kp_{0,5}$: ca. 150°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen von β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäuren denkbar, jede eine inaktive, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Säure umfassend. Die im folgenden unter a bis c aufgeführten Säuren stellen die eine der beiden Reihen dar. Zugehörige der anderen Reihe sind nicht bekannt.

a) Rechtsdrehende β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. der inakt. β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure in kaltem absol. Alkohol unter Kühlung mit der erkalteten Lösung von ½ Mol.-Gew. krystallisiertem Brucin in warmem absol. Alkohol; nach 24 Stdn. hat sich das Brucinsalz der rechtsdrehenden Säure ausgeschieden; aus dem Brucinsalz läßt sich durch Zersetzung mit Salzsäure die rechtsdrehende β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure gewinnen. In der alkoh. Mutterlauge des Brucinsalzes der rechtsdrehenden Säure findet sich neben diesem Salz freie linksdrehende Dibromphenylbuttersäure (L. MEYER jun., STEIN, *B.* **27**, 891). — Gleicht der inaktiven Säure. $[\alpha]_D$: + 88,3° (Lösung von 14—16% in 99,5%igem Alkohol).

b) Linksdrehende β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure. *B.* Siehe die rechtsdrehende Säure. — Gleicht der inaktiven Säure. Wurde bisher noch nicht in optisch reinem Zustande erhalten (L. MEYER jun., STEIN, *B.* **27**, 892).

c) Inaktive β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von γ-Phenyl-vinylessigsäure in CS_2 bei 0° mit 1 Mol.-Gew. Brom (gelöst in CS_2) (FITTIG, JAYNE, *A.* **216**, 107; FITTIG, OBERMÜLLER, SCHIFFER, *A.* **268**, 71). — Prismen (aus CS_2). F: 138° (F., J.; F., O., S.). —Läßt sich durch Brucin in die optisch aktiven Komponenten zerlegen (L. MEYER jun., STEIN, *B.* **27**, 891). β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure liefert mit Natriumamalgam γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure (F., J.). Gibt beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von HBr das β-Brom-γ-phenyl-butyrolacton vom Schmelzpunkt 70° $\underset{O\text{———————}CO}{C_6H_5\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2463) und β-Benzoyl-propionsäure (Syst. No. 1291) (F., O., S.). Bei der Einw. von verd. Sodalösung auf β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure können das β-Brom-γ-phenyl-butyrolacton vom Schmelzpunkt 76° $\underset{O\text{———————}CO}{C_6H_5\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2463), das β-Oxy-γ-phenyl-butyrolacton vom Schmelzpunkt 93° $\underset{O\text{————————}CO}{C_6H_5\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2510) und bisweilen auch das β-Brom-γ-phenyl-butyrolacton vom Schmelzpunkt 70° entstehen (F., O., S.).

α-Chlor-β.γ-dibrom-γ-phenyl-butyronitril $C_{10}H_8NClBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHCl\cdot CN$. *B.* Aus β.γ-Dibrom-α-oxy-γ-phenyl-buttersäurenitril und PCl_5 (THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 209). — Nädelchen. Schmilzt rasch erhitzt gegen 120°.

γ-Jod-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2I = C_6H_5\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von γ-Phenyl-butyrolacton mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (FITTIG, MORRIS, *A.* **256**, 158). — Tafeln (aus Chloroform). F: 77° (Zers.). — Zersetzt sich im Exsiccator auch bei Abschluß des Lichtes. Geht in Berührung mit kaltem Wasser in γ-Phenyl-butyrolacton über.

3. ***β-Phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Phenyl-buttersäure, β-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende β-Phenyl-buttersäure, linksdrehende β-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt das Chlorid der inakt. β-Methyl-hydrozimtsäure mit l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin um und läßt den erhaltenen öligen Ester zur Krystallisation bei 0° stehen, wobei sich der [l-Menthyl]-ester der linksdrehenden β-Methyl-hydrozimtsäure krystallinisch abscheidet; man verseift ihn mit einem Gemisch von gleichen Teilen Äthylalkohol und methylalkoholischer Kalilauge (RUPE, *A.* **369**, 325). — Farbloses, zähes Öl. Kp_{12}: 157,25—157,75°. $[\alpha]_D^{20}$: —26,59° (in Alkohol; p = 9,82); $[\alpha]_D^{20}$: —57,23° (in Benzol; p = 9,81).

[l-Menthyl]-ester $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Säulen oder Prismen (aus Alkohol). F: 47—48°; $[\alpha]_D^{20}$: —76,26° (in Benzol; p = 9,86) (R., *A.* **369**, 324).

b) ***Inaktive β-Phenyl-buttersäure, inaktive β-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Crotonsäure und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1908 II**, 1100). Durch Reduktion von β-Methyl-zimtsäure vom

Schmelzpunkt 97—98° (S. 614) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (TIFFENEAU, *C. r.* **138**, 987; *A. ch.* [8] **10**, 173). Aus β-Methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 97—98° in 50%igem Alkohol mit 3%igem Natriumamalgam (SCHROETER, *B.* **40**, 1595; RUPE, *A.* **369**, 323). Aus [α-Phenäthyl]-malonsäure bei 140—145° (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2214; vgl. KOHLER, *Am.* **34**, 145). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Petroläther), Platten (aus Ligroin). Monoklin (VAN KLOOSTER, *C.* **1908** II, 1100). F: 37—38° (EIJ.), 38—39° (korr.) (E. F., SCHM.), 39—40° (SCHR.; RU.), 40° (T.), 47° (K.). Kp: ca. 270° (E. F., SCHM.); Kp_{20}: 170—172° (T.); Kp_{16}: ca. 160° (E. F., SCHM.); Kp_{14}: 168—169° (SCHR.); $Kp_{12,6-13}$: 156,5—158° (RU.); Kp_3: 140—145° (EIJ.). D^0: 1,080 (T.); $D^{80,6}$: 1,0202 (EIJ.). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Petroläther (E. F., SCHM.). $n_\alpha^{80,6}$: 1,48923 (EIJ.). — $NaC_{10}H_{11}O_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 353). — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Nadeln (aus Wasser) (E. F., SCHM.). — Calciumsalz. In kaltem Wasser löslicher als in warmem (Unterschied vom Calciumsalz der γ-Phenyl-buttersäure) (E. F., SCHM.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{22}: 133—134° (SCHROETER, *B.* **40**, 1595).

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus inaktiver β-Methyl-hydrozimtsäure und PCl_3 in Benzol (RUPE, *A.* **369**, 315, 323). — Farbloses Öl. $Kp_{11,5}$: 112—113°; $Kp_{13,5}$: 117—118°. — Gibt mit l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin einen öligen Ester, der beim Stehen bei 0° den [l-Menthyl]-ester der linksdrehenden β-Methyl-hydrozimtsäure krystallinisch abscheidet.

Amid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Phenäthyl]-malonsäure-monoamid durch Erhitzen auf 180° (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 353). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105° (K., R.), 106—107°; die Löslichkeit in Benzol ist bei 14,5° 0,52% (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). — Wird durch 2-stdg. Kochen mit konz. alkoh. Kali zur β-Phenyl-buttersäure verseift (K., R.).

α-Brom-β-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2210. — *B.* Aus [α-Phenäthyl]-brommalonsäure beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 354). — Blättchen (aus Wasser), Platten (aus Benzol). F: 188—190° (korr.). Destilliert bei raschem Erhitzen unter 10 mm Druck ohne Zersetzung. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, heißem Benzol und in verd. Ammoniak.

α.β-Dibrom-β-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brom auf β-Methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 97—98° in CS_2 am Licht (SCHROETER, *B.* **40**, 1594) oder in CCl_4 (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 168). — F: 128° (Zers.) (SCH.). — Zersetzt sich allmählich beim Stehen (SCH.). Spaltet mit n/10-Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur HBr und CO_2 ab (SCH.). Liefert beim Kochen mit 10%iger Sodalösung (T.) α-Brom-β-phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 485).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. Prismen (aus Petroläther). F: 78—79° (SCHROETER, *B.* **40**, 1594).

β-[4-Nitro-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 2 Tln. gewöhnlicher und 1 Tl. rauchender Salpetersäure auf 1 Tl. β-Phenyl-buttersäure bei 40—50°, neben einer schwer krystallisierbaren isomeren Säure (SCHROETER, *B.* **40**, 1596). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°. — Liefert durch Oxydation mit verd. Salpetersäure bei 160° im geschlossenen Rohr 4-Nitro-benzoesäure. — Der Methylester schmilzt bei 63—64°.

β-[2.4-Dinitro-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von β-[4-Nitro-phenyl]-buttersäure in rauchender Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure und erwärmt auf 60° (SCHROETER, *B.* **40**, 1596). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 139—140°. — Der Methylester schmilzt bei 61°.

4. ***α-Phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Phenyl-buttersäure, Äthyl-phenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben Buttersäure durch Oxydation von γ-Phenyl-δ-octylen (Bd. V, S. 506) mit $KMnO_4$ in Benzol (RIIBER, *B.* **36**, 1406). Aus α-Phenyl-crotonsäure in Sodalösung durch Kochen mit Natriumamalgam (RUPE, *A.* **369**, 334). Das Nitril entsteht aus Benzylcyanid mit C_2H_5I und festem NaOH; man verseift das Nitril mit verd. Schwefelsäure (NEURE, *A.* **250**, 154). — Tafeln (aus Äther). F: 42° (N.; RU.). Kp: 270° (RU.), 270—272° (N.). — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Löslich in Wasser (N.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (N.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenyl-buttersäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (NEURE, *A.* **250**, 155). — Flüssig. Kp: 228°.

Nitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* siehe im Artikel α-Phenyl-buttersäure. — Flüssig. Kp: 243—245° (NEURE, *A.* **250**, 153).

5. ***α-Phenyl-propan-β-carbonsäure, β-Phenyl-isobuttersäure, Methyl-benzyl-essigsäure, α-Benzyl-propionsäure, α-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Methyl-benzyl-essigsäure, rechtsdrehende α-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven Methyl-benzyl-essigsäure durch Spaltung mittels l-Menthylamins (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1019) oder Chinins (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **83**, 1006). — Zähes Öl. Kp_{13}: 160° (P., Y.). D_4^{20}: 1,065 (P., Y.). Zeigt im ungelösten Zustand $[\alpha]_D$: 22,65° (P., Y.); in gelöstem Zustand $[\alpha]_D$: +27,06° (0,7465 g in 20 ccm der Lösung in Benzol), $[\alpha]_D$: +27,72° (0,6565 g in 20 ccm der Lösung in Chloroform) (P., Y.). Zweistündiges Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung auf 170° im zugeschmolzenen Rohr bewirkt keine Racemisierung (K., H.). — Natriumsalz. Platten (aus methylalkoholischer Lösung durch Äther) (K., H.). $[\alpha]_D$: +35,93° (0,4453 g in 20 ccm der wäßr. Lösung) (P., Y.).

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus rechtsdrehender Methyl-benzyl-essigsäure beim Destillieren mit Thionylchlorid (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1019). Aus rechtsdrehender Methyl-benzyl-essigsäure und PCl_5 (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **83**, 1008; KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 447). — Öl. Kp_{15}: 120—121° (K., H.), Kp_{11}: 111° (P., Y.). D_4^{20}: 1,102; $[\alpha]_D$: +26,28° (P., Y.). Bei der Destillation erfolgt Racemisierung (K., H.).

b) ***Linksdrehende Methyl-benzyl-essigsäure, linksdrehende α-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Wird durch Spaltung der inaktiven Methyl-benzyl-essigsäure mittels Chinins in unreinem Zustande (ca. 25% rechtsdrehende Säure sind noch beigemengt) erhalten (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **83**, 1006). — Öl.

c) ***Inaktive Methyl-benzyl-essigsäure, inaktive α-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Benzylester entsteht neben etwas Toluol, Propionsäure und α-Methyl-zimtsäure beim Erwärmen von Propionsäure-benzylester mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 312; CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 182, 193; vgl. BACON, *Am.* **33**, 93). Methyl-benzyl-essigsäure bildet sich bei der Oxydation des β-Benzyl-propylalkohols (Bd. VI, S. 524) mit Chromsäure in Essigsäure oder durch schmelzendes Kali im geschlossenen Rohr bei 230° (GUERBET, *C. r.* **146**, 1406; *Bl.* [4] **3**, 944; *C.* **1908** II, 866). Durch Reduktion von α-Methyl-zimtsäure in verd. Alkohol mit Natriumamalgam (Co., Bi., *A.* **204**, 194). Durch Erhitzen von Methyl-benzyl-malonsäure (Co., Bi., *A.* **204**, 178). Durch Erhitzen von α-Methyl-α-benzyl-acetessigsäure-äthylester mit höchstkonzentrierter Kalilauge auf dem Wasserbade (Co., Bi., *A.* **204**, 181). Neben Methyl-benzyl-essigsäure-amid beim Erhitzen von Isopropyl-phenyl-keton (Bd. VII, S. 316) mit gelbem wäßr. Schwefelammonium auf 200° unter Druck (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 198). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 37° (Co., Bi.), 37,5° (W., M.). Kp: 272° (Co., Bi.), 272—273° (G.); Kp_{13}: 160° (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **83**, 1006); Kp_{14}: 162° (R.); Kp_{17}: 160—161° (KIPPING, CLARKE, *Soc.* **83**, 915). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (W., M.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,309 Tle. Säure (Co., Bi.). — Läßt sich mittels Chinins (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **83**, 1006) oder l-Menthylamins (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1019) in die optisch aktiven Komponenten spalten. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure β-Methyl-hydrindon (Bd. VII, S. 372) (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1888). — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Prismen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,248 Tle. Salz (Co., Bi., *A.* **204**, 196). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (W., M.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssig. Kp: 232° (EDELEANU, *Soc.* **53**, 559).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Elektrolyse eines Gemisches aus dem Kaliumsalz des Benzylmalonsäure-monoäthylesters und Kaliumacetat (v. MILLER, *C.* **1897** II, 797). Aus α-Benzyl-α-propionyl-propionsäure-äthylester beim Kochen mit Natriumalkoholat in absol. Alkohol (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1269). — Öl. Kp_{20-21}: 142—143° (D., K.).

[l-Menthyl]-ester $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus α-Methyl-zimtsäure-[l-menthyl]-ester durch Reduktion mittels amalgamierten Aluminiums (COHEN, (WHITELEY, *Soc.* **79**, 1311). Aus α-Methyl-hydrozimtsäure-chlorid und l-Menthol (C., W.) in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **369**, 321). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 41° (R.), 37° (C., W.). $[\alpha]_D^{20}$: —50,73° (in Benzol; p = 10,04) (R.).

Benzylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* siehe oben bei der inaktiven α-Methyl-hydrozimtsäure. — Flüssig. Bei der Einw. von Natrium entstehen Toluol, Wasserstoff und α-Methyl-zimtsäure (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 317; vgl. BACON, *Am.* **33**, 96).

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus inakt. α-Methyl-hydrozimtsäure und PCl_3 in Benzol (RUPE, *A.* **369**, 321). Aus inakt. α-Methyl-hydrozimtsäure und PCl_5

(KIPPING, CLARKE, *Soc.* **83**, 915). Aus inakt. α-Methyl-hydrozimtsäure und Thionylchlorid (H. MEYER, *M.* **27**, 1091). — An der Luft schwach rauchende, unangenehm riechende Flüssigkeit. — Liefert mit $AlCl_3$ β-Methyl-hydrindon (Bd. VII, S. 372) (K., C.).

Amid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man stellt das Ammoniumsalz der α-Methyl-hydrozimtsäure dar und erhitzt es im geschlossenen Rohr auf 230° (EDELEANU, *B.* **20**, 618). Aus dem Chlorid der inakt. α-Methyl-hydrozimtsäure durch Ammoniak (H. MEYER, *M.* **27**, 1091). Aus α-Methyl-α-benzyl-acetessigsäure-äthylester und wäßr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* **27**, 1090). Neben der inakt. α-Methyl-hydrozimtsäure beim Erhitzen von Isopropyl-phenyl-keton mit gelbem wäßr. Schwefelammonium auf 200° unter Druck (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 197). — Nadeln (aus Wasser). F: 108° (W., MER.), 109° (EDELEANU, *B.* **20**, 618; H. MEY.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (ED.) und heißem Wasser (W., MER.).

β-[3-Chlor-phenyl]-isobuttersäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Chlor-α-methyl-zimtsäure mit Natriumamalgam (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1896). — Öl. Kp: 292—296°.

α.β-Dibrom-β-phenyl-isobuttersäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Methyl-zimtsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 316). — F: 135° (C., H.), 137° (KÖRNER, *B.* **21**, 276). — Gibt beim Kochen mit Wasser Bromoxy-phenyl-isobuttersäure $C_6H_5\cdot CHBr\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1074) und α oder β-Brom-α-phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 482) (K.). Diese Verbindung entsteht neben β-Brom-α-methyl-zimtsäure (S. 616) bei gelindem Erwärmen von α.β-Dibrom-β-phenyl-isobuttersäure mit alkoh. Kali (K.).

β-[2-Nitro-phenyl]-isobuttersäure $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben β-[4-Nitro-phenyl]-isobuttersäure beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. α-Methylhydrozimtsäure in 6 Tle. Salpetersäure (D: 1,52) (EDELEANU, *Soc.* **53**, 559). — Flüssig. — Wird von $KMnO_4$ zu 2-Nitro-benzoesäure oxydiert. — $AgC_{10}H_{10}O_4N + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Zersetzt sich bei 100°.

β-[4-Nitro-phenyl]-isobuttersäure $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. α-Methyl-hydrozimtsäure in 6 Tle. Salpetersäure (D: 1,52) (EDELEANU, *Soc.* **53**, 558). Beim Erhitzen von Methyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure (ROMEO, *G.* **35** I, 120). Beim Kochen von Methyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester mit wäßr. Kalilauge neben Methyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure (R.). — Prismen (aus Alkohol). F: 121° (E.), 123° (R.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin (E.). — Wird von $KMnO_4$ zu 4-Nitro-benzoesäure oxydiert (E.). — $AgC_{10}H_{10}O_4N$ (bei 100°). Unlöslich in Wasser (E.; R.).

β-[2.4-Dinitro-phenyl]-isobuttersäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester (s. u.) entsteht beim Eintragen von α-Methyl-hydrozimtsäuremethylester in rauchende Salpetersäure (D: 1,54); man verseift den Ester durch Schwefelsäure (EDELEANU, *Soc.* **53**, 559). — Sechsseitige Prismen. F: 99°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Methylester $C_{11}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* siehe im vorhergehenden Artikel. — Prismen (aus Äther). F: 76°; leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (EDELEANU, *Soc.* **53**, 559).

6. ***β-Phenyl-propan-β-carbonsäure, α-Phenyl-isobuttersäure, Dimethylphenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von $AlBr_3$ auf α-Brom-isobuttersäure und Benzol (WALLACH, *C.* **1899** II, 1047). Durch Oxydation des Dimethyl-phenyl-acetaldehyds mit Ag_2O (TIFFENEAU, *C. r.* **143**, 650; *A. ch.* [8] **10**, 366; T., DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 1244; *A. ch.* [8] **16**, 248). — F: 77—78° (W.), 78° (T.; T., D.), 80° bis 81° (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **40**, 4371). Kp_{10}: 150—155° (W.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe und grüner Fluorescenz; dabei findet Abspaltung von CO und Bildung von polymerer (?) Isopropenylbenzolsulfonsäure (s. u.) statt (B., M.). — Silbersalz. Unlöslich in Wasser (W.). — Caliumsalz. Krystallisiert mit 2 Mol. H_2O (W.).

Polymere (?) Isopropenylbenzol-sulfonsäure $(C_9H_{10}O_3S)_x$. *B.* Aus Dimethylphenyl-essigsäure und konz. Schwefelsäure beim Erwärmen bis 70° (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **40**, 4371). — $(KC_9H_9O_3S + H_2O)_x$. Nadeln. — $[Ba(C_9H_9O_3S)_2 + 6 \text{ oder } 4H_2O]_x$. Prismen.

α-Phenyl-isobuttersäure-methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 225° (WALLACH, *C.* **1899** II, 1048).

α-Phenyl-isobuttersäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp: 235° bis 236° (W.).

α-Phenyl-isobuttersäure-propylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 250° (W.).

α-Phenyl-isobuttersäure-isobutylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 260—261° (W.).

α-Phenyl-isobutyrylchlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. Kp_{13}: 109° (W.).

α-Phenyl-isobutyramid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. F: 160—161°; Kp_{30}: 200—205°; sehr wenig löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser (W.).

α-Phenyl-isobutyronitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. Kp: 232°; D^{21}: 0,966; n_D: 1,50665 (W.).

7. ***2-Propyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Propyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Phthalylpropionsäure $C_6H_4<\begin{matrix}C=C(CH_3)\cdot CO_2H \\ CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2619) mit 10 Tln. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1 Tl. rotem Phosphor auf 200° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1014). Durch Kochen von Äthylphthalid mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GOTTLIEB, *B.* **32**, 961). — Blättchen und Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 58° (GA., M.; Go.). Kp_{739}: 272° (Go.). Leicht löslich (GA., M.; Go.). — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Weißer Niederschlag (Go.). — $Cu(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Säulen (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser (Go.).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. 2-Propyl-benzoesäure mit 2 Tln. Alkohol und 0,2 Tln. konz. Schwefelsäure (GOTTLIEB, *B.* **32**, 963). — Riecht schwach aromatisch. Kp_{765}: 244—247°. D^{16}_{15}: 1,003.

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$. Hellgelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 236° (G., *B.* **32**, 962).

Amid $C_{10}H_{13}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Sättigen der Benzol-Lösung des 2-Propyl-benzoylchlorids mit NH_3 (G., *B.* **32**, 962). — Nadeln (aus Wasser). F: 127—128°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Ureid, N-[2-Propyl-benzoyl]-harnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 2-Propyl-benzoylchlorid mit ½ Tl. Harnstoff auf 150—160° (G., *B.* **32**, 962). — Sternähnliche Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 171—172°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Nitril $C_{10}H_{11}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 2-Propyl-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Bleirhodanid auf 200° (G., *B.* **32**, 963). — Kp_{758}: 227—229°.

x-Nitro-2-propyl-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 2-Propyl-benzoesäure mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäure, Überführen des Gemisches der Nitrosäuren (F: 85—95°) in die Bleisalze und Aufarbeiten des am schwersten löslichen Anteiles mit H_2S (GOTTLIEB, *B.* **32**, 964). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 116—118°. — Wird durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff leicht verestert.

2-Propyl-thiobenzamid $C_{10}H_{13}NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(SH){:}NH$. *B.* Aus 2-Propyl-benzonitril und alkoh. Schwefelammonium bei 100° (GOTTLIEB, *B.* **32**, 963). — Nadeln (aus Wasser). F: 53—54°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

8. ***β-o-Tolyl-propionsäure, o-Tolubenzylessigsäure, o-Xylylessigsäure, 2-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion einer wäßr. Lösung von 2-Methyl-zimtsäure mit Natriumamalgam im CO_2-Strom (YOUNG, *B.* **25**, 2104). — Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *B.* **25**, 2104; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 685). F: 102°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in den üblichen Lösungsmitteln (Y.). — Liefert mit konz. Schwefelsäure 4-Methyl-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 372) (Y.).

9. ***β-m-Tolyl-propionsäure, m-Tolubenzylessigsäure, m-Xylylessigsäure, 3-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Methyl-zimtsäure in Wasser mit Natriumamalgam (MÜLLER, *B.* **20**, 1214; v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1899). Beim Erhitzen von m-Xylylmalonsäure auf 133° (POPPE, *B.* **23**, 111). — Nadeln (aus Ligroin). F: 40° (MÜ.), 42—43° (v. MI., R.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (MÜ.). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 145° entsteht ein Gemisch von 5- und 7-Methyl-hydrindon-(1) (v. MI., R.; YOUNG, *B.* **25**, 2108). — $AgC_{10}H_{11}O_2$ (P.).

α.β-Dibrom-β-m-tolyl-propionsäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methyl-zimtsäure und Brom in CS_2 (MÜLLER, *B.* **20**, 1215). — Blättchen (aus CS_2). F: 167°. Leicht löslich in Äther.

10. ***4-Propyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Propyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p-Dipropyl-benzol (KÖRNER, *A.* **216**, 228) oder von p-Propyl-isopropylbenzol (PATERNÒ, SPICA, *B.* **10**, 1746) mit verd. Salpetersäure. Bei 10-stdg. Kochen von 3 g p-Propyl-acetophenon mit 100 ccm Salpetersäure (D: 1,07) (WIDMAN, *B.* **21**, 2231). Durch Einleiten von feuchtem Kohlendioxyd in ein Gemenge von 4-Brom-1-propyl-benzol und Natrium (R. MEYER, *J. pr.* [2] **34**, 102). Das Nitril (s. u.) entsteht beim Erhitzen von p-Propyl-phenylsenföl mit Kupferpulver in CO_2 auf 220°; man verseift es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° (FRANCKSEN, *B.* **17**, 1229). — *Darst.* Man fügt zu 4 g p-Propyl-acetophenon eine Lösung von 7,8 g $KMnO_4$ und 3,2 g KOH in 1 Liter Wasser und läßt bis zur Entfärbung stehen; man filtriert, extrahiert das Filtrat mit Äther und säuert die alkal. Lösung an; die saure Lösung extrahiert man mit Äther (W., *B.* **22**, 2278). — Prismen oder Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 138—139° (P., S.), 140° (K.), 141° (W., *B.* **21**, 2231). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol (P., S.; K.). Verflüchtigt sich mit Wasserdampf (K.). — Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ Terephthalsäure (M.). — $AgC_{10}H_{11}O_2$ (P., S.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. In Wasser löslicher als das Bariumsalz (K.). — $Sr(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (K.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ (P., S.). Blätter oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (K.; W., *B.* **21**, 2231). — $Pb(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Drusenförmig vereinigte Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem (K.).

Nitril $C_{10}H_{11}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp: 227° (FRANCKSEN, *B.* **17**, 1229). — Wird von konz. Salzsäure erst bei 200° leicht verseift (F.).

2-Brom-4-propyl-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-Brom-4-propyl-benzoesäure bei 10-stdg. Kochen des Bromierungsproduktes von p-Propyl-isopropylbenzol (Bd. V, S. 446) mit 50 ccm eines Gemisches gleicher Volume Salpetersäure (D: 1,38) und Wasser; man trennt beide Säuren durch Krystallisieren aus Petroläther und verd. Alkohol (FILETI, *G.* **21** I, 10). — Nadeln (aus Petroläther). F: 130° bis 130,5°. Schwer löslich in Petroläther.

3-Brom-4-propyl-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* siehe im Artikel 2-Brom-4-propyl-benzoesäure. — Mikroskopische Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 108—109° (FILETI, *G.* **21** I, 14).

3-Nitro-4-propyl-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt 4-Propyl-benzoesäure in abgekühlte rauchende Salpetersäure ein (KÖRNER, *A.* **216**, 230). Bei der Oxydation von 3-Nitro-4-propyl-acetophenon mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (WIDMAN, *B.* **21**, 2231). — Große, breite Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — $Sr(C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 5H_2O$. Nadelbüschel. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 4H_2O$. Rechteckige Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

11. ***β-p-Tolyl-propionsäure, p-Tolubenzylessigsäure, p-Xylylessigsäure, 4-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methylzimtsäure durch Natriumamalgam und Alkohol (KRÖBER, *B.* **23**, 1033). Aus 4-Methyl-zimtsäure beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1898). Aus Äthyl-p-tolyl-keton beim Erhitzen mit Schwefelammonium und Schwefel auf 210°, neben dem Amid (s. u.) (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 76). Aus dem Amid (s. u.) mit salpetriger Säure (W., H.). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Ligroin). F: 116° (v. M., R.), 120° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther (v. M., R.). — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (W., H.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (W., H.). Wird durch konz. Schwefelsäure zu 6-Methyl-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 372) kondensiert (v. M., R.).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung der Säure in absol. Alkohol mit HCl (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 77). — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp: 263—265°.

Amid $C_{10}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthyl-p-tolyl-keton beim Erhitzen mit Schwefelammonium und Schwefel auf 210° (W., H., *J. pr.* [2] **81**, 76). — Krystalle (aus Wasser). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

α.β-Dibrom-β-p-tolyl-propionsäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-zimtsäure und Brom in CS_2 (KRÖBER, *B.* **23**, 1034; GATTERMANN, *A.* **347**, 358). — Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 183° (K.), 192° (G.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-zimtsäure-äthylester und Brom in CS_2 (GATTERMANN, *A.* **347**, 357). — Prismen (aus Alkohol). F: 76,5°. — Liefert mit alkoh. Kali bei kurzer Einw. α oder β-Brom-4-methyl-zimtsäure (S. 617), bei längerem Kochen p-Tolylpropiolsäure.

12. ***2-Isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Isopropyl-benzoesäure, o-Cuminsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen von Dimethylphthalid $C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{CO}>O$ (Syst. No. 2463) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180—200° (KOTHE, *A.* **248**, 63; Dissertation [Leipzig 1887], S. 10). — Prismen (aus Wasser). F: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Nädelchen (aus Wasser). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$ (bei 100°). Feine Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

13. ***4-Isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Isopropyl-benzoesäure, p-Cuminsäure,*** gewöhnlich schlechthin ***Cuminsäure*** genannt $C_{10}H_{12}O_2 = \frac{(4^2)CH_3}{(4^2)CH_3}>\overset{4^1}{C}H \cdot C_6H_4(4 \ldots 1) \cdot CO_2H$. Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Cuminsäure" abgeleiteten Namen. — *B.* Bei der Einw. von Natrium und feuchtem Kohlendioxyd auf 4-Brom-1-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 395) (durch Bromieren von Isopropylbenzol bereitet) (R. MEYER, *J. pr.* [2] **34**, 100). Neben Terephthalsäure beim Kochen von Cuminalkohol (Bd. VI, S. 543) mit konz. Salpetersäure (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1887**, 519). Bei der Oxydation von Cuminol (Bd. VII, S. 318) mit alkal. Permanganatlösung (R. MEYER, *A.* **219**, 243) oder Chromsäuregemisch (GERHARDT, CAHOURS, *A. ch.* [3] **1**, 68; *A.* **38**, 74). Beim Auftropfen von Cuminol auf geschmolzenes Ätzkali (GE., CA.; BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* **170**, 302). Neben Cuminalkohol bei der Einw. von alkoh. Kali auf Cuminol (KRAUT, *A.* **92**, 67; vgl. GE., CA.). Beim Eintropfen von rauchender Salpetersäure in Cuminol unter Vermeidung von Erwärmung (GE., CA.; vgl. R. M., *A.* **219**, 243). Aus Dihydrocuminsäure (S. 85) mit Kaliumferricyanid und Natronlauge von 10% (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1927). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf 3-Chlor-cuminsäure, 3-Brom-cuminsäure oder 2.5-Dibrom-cuminsäure (FILETI, CROSA, *G.* **16**, 290, 297; CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 26). Bei 6-stdg. Behandeln von 4-Isopropenyl-benzoesäure $CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 949) mit Natriumamalgam in der Kälte (R. M., *A.* **219**, 279). Durch Destillieren von Sabinensäure (Syst. No. 1054) im Vakuum (SEMMLER, *B.* **33**, 1466). Cymol, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als Cuminsäure bezw. Cuminursäure (s. u.) über (NENCKI, ZIEGLER, *B.* **5**, 749; vgl. JACOBSEN, *B.* **12**, 1518). — *Darst.* Man bringt in einer eisernen Retorte 1 Tl. Ätzkali durch gelindes Erwärmen zum Schmelzen und läßt allmählich 1 Tl. Römischkümmelöl (Cuminöl) hinzutropfen. Hört die Wasserstoffentwicklung auf, so läßt man erkalten, übergießt die Masse mit Wasser, destilliert das unangegriffene Öl ab und zerlegt den Rückstand mit Salzsäure. Die Säure wird an Kalk oder Magnesia gebunden und das umkrystallisierte Salz durch HCl zerlegt (BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* **170**, 302). 10 g Cuminol (Bd. VII, S. 318) werden mit 500 g Natronlauge (D: 1,25) vermischt und unter häufigem Umschütteln allmählich eine Lösung von 16 g $KMnO_4$ in 400 ccm Wasser hinzugefügt. Wenn nach 5—7-stdg. Stehen in der Kälte der Geruch nach Cuminol verschwunden ist, zerstört man das überschüssige Kaliumpermanganat durch Alkohol, filtriert ab, fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus heißem verd. Alkohol um (R. M., *A.* **219**, 244). — Tafeln (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (SCHABUS, *J.* **1862**, 268; PANEBIANCO, *G.* **10**, 81; HOWE, *A.* **219**, 248; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 719). F: 115° (PERSOZ, *A.* **44**, 312), 116° (WI.), 116,5° (J.), 116—117° (R. M., *J. pr.* [2] **34**, 100), 117—118° (CL.). D_4 (fest): 1,162 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612). Äußerst wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (PER.; GE., CA.). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, Ж. **15**, 473; *B.* **16** Ref., 3051. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 1239,3 Cal., bei konst. Druck: 1237,7 Cal. (BERTHELOT, LUGININ, *A. ch.* [6] **13**, 333). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 5×10^{-5} (ermittelt durch Messung des elektrischen Leitvermögens) (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 271), $3{,}35 \cdot 10^{-5}$ (ermittelt durch den Grad der Farbänderung von Methylorange und Dimethylaminoazobenzol) (SALM, *Ph. Ch.* **63**, 103). Wärmetönung bei Neutralisation mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 488; *B.* **22** Ref., 834. — Cuminsäure geht bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch in Terephthalsäure über (R. M., *B.* **11**, 1284). Mit Kaliumpermanganat entsteht erst 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure (Syst. No. 1074) und dann Terephthalsäure (R. M., *A.* **219**, 248; vgl. *B.* **11**, 1284). — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Weißer, käsiger Niederschlag, der am Licht schnell schwarz wird (GE., CA.). — $Mg(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 6H_2O$. Blätter. 100 Tle. Wasser von 20,5° lösen 0,825 Tle. wasserfreies Salz (BEI., KU.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (CL.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 20,5° lösen 0,810 Tle. wasserfreies Salz (BEI., KU.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$. Blättchen (CL.).

— $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2 H_2O$. Blättchen. 100 Tle. Wasser von 20,5° lösen 0,996 Tle. wasserfreies Salz (BEI., KU.).

Cuminsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Cuminsäure mit Chlorwasserstoff (GERHARDT, CAHOURS, *A.* **38**, 81). — Flüssig. Kp_{760}: 263,1—264,1° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1176). D_4^4: 1,0071; D_5^5: 1,0062; D_{10}^{10}: 1,0023; D_{15}^{15}: 0,9986; D_{20}^{20}: 0,9953; D_{25}^{25}: 0,9922 (P.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (G., C.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1238.

Cuminsäurephenylester $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cuminoylchlorid (s. u.) und Phenolkalium (SCHUGHAM, *A.* **92**, 318). Bei der Destillation von Cuminoylsalicylsäure (dargestellt durch Erhitzen von salicylsaurem Natrium mit Cuminoylchlorid) (KRAUT, *Ar.* **146**, 272; *J.* **1858**, 406). — F: 57—58° (K.).

Cuminat des Eugenols $C_{20}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von Eugenol in Cuminoylchlorid (CAHOURS, *A.* **108**, 323). — Tafeln.

β-Methoxy-α-cuminoyloxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{27}H_{24}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5){:}C(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der alkalischen Lösung von α-Oxy-β-methoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen (Bd. VIII, S. 474) mit Cuminoylchlorid (ABENIUS, *B.* **27**, 715). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

β-Äthoxy-α-cuminoyloxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{28}H_{26}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5){:}C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung von α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen (Bd. VIII, S. 475) mit Cuminoylchlorid (ABENIUS, *B.* **27**, 714). — Prismen (aus Alkohol). F: 108—109°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

Essigsäure-cuminsäure-anhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Zusammenbringen von trocknem Natriumcuminat mit Acetylchlorid (GERHARDT, *A.* **87**, 82). — Öl, schwerer als Wasser.

Önanthsäure-cuminsäure-anhydrid $C_{17}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Cuminoylchlorid auf önanthsaures Kalium (CHIOZZA, MALERBA, *A.* **91**, 103). — Öl. Leichter als Wasser.

Benzoesäure-cuminsäure-anhydrid $C_{17}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumcuminat und Benzoylchlorid durch Erhitzen (GERHARDT, *A.* **87**, 79) oder aus Kaliumcuminat und Benzoylchlorid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (KAHN, *B.* **36**, 2536). — Dickflüssiges Öl. D^{23}: 1,115 (G.). Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser (G.). — Leicht zersetzlich; liefert bei der Einw. von Alkohol Benzoesäure und Cuminsäure, sowie die Ester beider Säuren (K.).

Cuminsäureanhydrid $C_{20}H_{22}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2O$. *B.* Aus Cuminoylchlorid und Natriumcuminat (GERHARDT, *A.* **87**, 77). — Dickes Öl, das mit der Zeit teilweise fest wird. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch Ammoniak in Cuminamid (s. u.) übergeführt.

Dicuminoylperoxyd $C_{20}H_{22}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2O_2$. *B.* Aus Bariumsuperoxydhydrat und Cuminoylchlorid (BRODIE, *J.* **1863**, 317). — Nadeln (aus Äther). Explodiert beim Erhitzen.

Cuminsäurechlorid, Cuminoylchlorid $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Cuminsäure mit PCl_5 auf 50—60° (CAHOURS, *A.* **70**, 45; vgl. *A. ch.* [3] **23**, 347). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 256—258°. D^{15}: 1,070.

Cuminsäureamid, Cuminamid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Cumol (Bd. V, S. 393) mit Carbamidsäurechlorid $NH_2 \cdot COCl$ und $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbade (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 52; *B.* **20**, 860). Entsteht neben Cuminonitril (S. 548) bei 15-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Cuminsäure mit 1 Mol.-Gew. KSCN (FILETI, *G.* **16**, 282; vgl. LETTS, *B.* **5**, 674). Beim Erhitzen von cuminsaurem Ammonium im geschlossenen Rohr (FIELD, *A.* **65**, 49). Aus Cuminsäureanhydrid (s. o.) und Ammoniak (GERHARDT, *A.* **87**, 167). Beim Behandeln von Cuminoylchlorid (s. o.) mit festem Ammoniumcarbonat (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* **87**, 299). Bei mehrtägigem Stehen von Cuminonitril (S. 548) mit alkoh. Kalilauge (FIELD). — Tafeln oder Nadeln (aus ammoniakhaltigem Wasser). F: 153,5° (FIL.), 155—160° (GA., SCHM.). In jedem Verhältnis löslich in Alkohol, leicht löslich in kochendem Benzol, wenig in kaltem Benzol, Äther, heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (FIL.). — Wird durch Säuren oder Alkalien nur äußerst schwierig in Ammoniak und Cuminsäure gespalten (FIELD; vgl. GA.). Die Natriumverbindung, die bei der Einw. von Natrium auf das Amid in absol. Äther entsteht, kondensiert sich mit Phenylpropiolsäureäthylester zu 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-pyrrolin (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 1607).

— $Hg(C_{10}H_{12}ON)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Flache Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—191°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (FIL.).

Cuminoylaminoessigsäure, Cuminoylglycin, Cuminursäure $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cuminoylchlorid und Glycin bei Gegenwart von Alkali (RÜGHEIMER, FEHLHABER, *A.* **312**, 75). Aus Cuminoylchlorid und Glycinsilber (CAHOURS, *A.* **109**, 31). Cymol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Cuminursäure über (JACOBSEN, *B.* **12**, 1512; vgl. NENCKI, ZIEGLER, *B.* **5**, 750). — Blätter (aus heißem Wasser). F: 168°; äußerst leicht löslich in Alkohol, reichlich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, fast gar nicht in kaltem Wasser (J.). — $AgC_{12}H_{14}O_3N$ (CAH.; J.). — $Ca(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 3H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser sehr schwer löslich (J.). — $Ba(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 6° lösen 0,45 Tle. wasserfreies Salz (J.).

Cuminursäure-äthylester $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigung einer alkoh. Lösung von Cuminursäure mit Chlorwasserstoff (RÜGHEIMER, FEHLHABER, *A.* **312**, 75). — Nadeln (aus Äther). F: 49°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, löslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

Cuminuroflavin $C_{24}H_{22}O_4N_2$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N-C-CO \\ OC-C-N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Cuminursäure-äthylester mit PCl_5 erst beim Sieden, dann im Druckrohr auf 140° (R., F., *A.* **312**, 76). — Goldglänzende Tafeln (aus heißem Alkohol oder Eisessig). F: 230—235° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig.

Dihydrocuminuroflavindianilid, 2.5-Dioxy-3.6-dianilino-1.4-dicuminoyl-pyrazin-dihydrid (?) $C_{36}H_{36}O_4N_4$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N-C(NH\cdot C_6H_5)=C\cdot OH \\ HO\cdot C=C(NH\cdot C_6H_5)-N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von „Cuminuroflavin" mit überschüssigem Anilin in Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbade (R., F., *A.* **312**, 77). — Krystallinisch. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Cuminuroflavinmonoanilid $C_{30}H_{29}O_4N_3$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N\cdot CH\text{———}CO \\ OC\cdot C(NH\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$ (?). *B.* Aus „Dihydrocuminuroflavindianilid" beim Kochen mit Nitrobenzol (R., F., *A.* **312**, 77). — Hellgelbe Nädelchen (aus heißem Amylalkohol, die bei 290° noch nicht schmelzen (oberhalb 200° tritt Bräunung auf). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Amylalkohol.

Cuminsäure-iminoäthyläther, Cumenyliminoäthyläther $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. — **Hydrochlorid** $C_{12}H_{17}ON + HCl$. *B.* Bei Einw. von HCl auf in Alkohol gelöstes Cuminonitril (s. u.) (FLATOW, *B.* **30**, 2006). Krystalle. Schmilzt bei 98° unter Zersetzung in Äthylchlorid und Cuminamid. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

Cuminsäure-iminopropyläther, Cumenyliminopropyläther $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. — **Hydrochlorid** $C_{13}H_{19}ON + HCl$. *B.* Aus in Propylalkohol gelöstem Cuminonitril (s. u.) und HCl (FLATOW, *B.* **30**, 2007). — Gelbliche Nadeln. F: 108° (Zers.).

Cuminsäurenitril, Cuminonitril, Cumonitril $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Cumin-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 321) (FLATOW, *B.* **30**, 2006, 3449). Bei der Destillation von Cumin-anti-aldoxim mit PbO (BORSCHE, *B.* **39**, 2503). Beim Stehen eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisches aus dem Benzoat des Cumin-anti-aldoxims (S. 290) und Äther (MINUNNI, VASSALLO, *G.* **26** I, 460). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Cuminsäure mit 1 Mol.-Gew. Rhodankalium (LETTS, *B.* **5**, 674; vgl. FILETI, *G.* **16**, 262). Beim Erhitzen von Cuminsäureamid oder von cuminsaurem Ammonium (FIELD, *A.* **65**, 51). Beim Destillieren von cuminsaurem Ammonium mit wasserfreier Phosphorsäure (CAHOURS, *A.* **108**, 320). Bei der Einw. von Bromcyan in absol. Alkohol auf Kaliumcuminat (C.). — Flüssig. $Kp_{758,5}$: 239° (FIELD); $Kp_{783,8}$: 243—244° (korr.) (FILETI, *G.* **16**, 282). D^{14}: 0,765 (FIELD). Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar (FIELD). — Geht beim Stehen mit alkoh. Kali in der Kälte in Cuminsäureamid über (FIELD). Wird von $KMnO_4$ zu 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzonitril $(CH_3)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CN$ oxydiert (FILETI, ABBONA, *G.* **21** II, 399).

Cuminsäureamidin, Cumenylamidin $C_{10}H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei mehrtägigem Stehen von Cumenyliminoäthyläther-hydrochlorid (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (FLATOW, *B.* **30**, 2007). — $C_{10}H_{14}N_2 + HCl$. Tafeln (aus Aceton). F: 190°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. —

Pikrat $C_{10}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 195°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol. — $2C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 210°. Löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[α-imino-4-isopropyl-benzyl]-hydrazin bezw. Bis-[α-amino-4-isopropyl-benzal]-hydrazin, symm. Diamino-bis-[4-isopropyl-phenyl]-azimethylen $C_{20}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH-]_2$ bezw. $[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N-]_2$, „Dicumenylhydrazidin". *B.* Aus salzsaurem Cumenyliminoäthyläther, Hydrazin und K_2CO_3 (COLMAN, *B.* **30**, 2011). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 193°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in heißem Alkohol, sehr wenig in Aceton. — Wird durch kurzes Kochen mit Eisessig in 3.5-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) übergeführt.

3-Chlor-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Chlor-cuminsäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-cymol (aus Thymol und PCl_5) mit Salpetersäure (D: 1,24) (VONGERICHTEN, *B.* **11**, 365), neben 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure und Chlorterephthalsäure (FILETI, CROSA, *G.* **16**, 288). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122° bis 123° (V.; F., CR.). — $Ba(C_{10}H_{10}O_2Cl)_2 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen.

4-[β.β-Dichlor-isopropyl]-benzoesäure, 4².4²-Dichlor-p-cuminsäure $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4².4²-Dichlor-cymol mit CrO_3 in Eisessig (AUWERS, *B.* **38**, 1708). — Flache Nadeln und Prismen (aus Petroläther). F: 113—114°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Petroläther.

3-Brom-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Brom-cuminsäure $C_{10}H_{11}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von cuminsaurem Silber (NAQUET, LUGININ, *C. r.* **62**, 1031; *J.* **1866**, 3371) oder von Cuminsäure (VONGERICHTEN, *B.* 11, 1719) mit Brom. Beim Kochen von 3-Brom-cymol (aus Thymol und PBr_5) mit Salpetersäure (D: 1,29), neben 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure, Brom-terephthalsäure und 5-Brom-2-nitro-1-methyl-4-isopropyl-benzol (FILETI, CROSA, *G.* **16**, 296). — Krystalle. F: 151—152° (V.), 150—151° (F., CR., *G.* **21** I, 29). Fast unlöslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht in Äther (N., L.). — Silbersalz. Schwer löslich in heißem Alkohol (N., L.). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 150° (N., L.). — $Mg(C_{10}H_{10}O_2Br)_2 + 8H_2O$. Nadeln (F., CR., *G.* 21 I, 29). — $Ba(C_{10}H_{10}O_2Br)_2$ (bei 100°). Blätter (V.).

Amid $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 103° bis 104°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol (FILETI, CROSA, *G.* **21** I, 30).

2.3-Dibrom-4-isopropyl-benzoesäure, 2.3-Dibrom-cuminsäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 3-Brom-2-amino-cuminsäure und kocht die entstandene Diazoaminoverbindung mit Bromwasserstoffsäure (FILETI, CROSA, *G.* **21** I, 39). — Prismen (aus Petroläther). F: 128—129°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, mäßig löslich in warmem Petroläther, sehr wenig in kaltem Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,12) im geschlossenen Rohr auf 180° 5.6-Dibrom-2-nitro-terephthalsäure.

2.5-Dibrom-4-isopropyl-benzoesäure, 2.5-Dibrom-cuminsäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Dibrom-cymol (Bd. V, S. 424) mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, WIMMEL, *B.* **13**, 903). Man diazotiert 6-Brom-3-amino-cuminsäure und kocht die entstandene Diazoaminoverbindung mit Bromwasserstoffsäure (FILETI, CROSA, *G.* **21** I, 34). Aus 2.5-Dibrom-4-isopropyl-phenylessigsäure (Syst. No. 944) mit alkal. Permanganatlösung (FILETI, BASSO, *G.* **21** I, 59; FILETI, BONISCONTRO, *G.* **21** II, 394). — Nadeln (aus verd. Essigsäure), Prismen (aus Petroläther). F: 152—153° (CL., W.), 149° (F., Bo.). Sublimiert unzersetzt; etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (CL., W.). — Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure entsteht 2.5-Dibrom-terephthalsäure (CL., W.), mit Salpetersäure (D: 1,12) im geschlossenen Rohr 3.6-Dibrom-2-nitro-terephthalsäure (F., CR.). — Ammoniumsalz. Nadeln. F: 172°; schwer löslich (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 24). — $AgC_{10}H_9O_2Br_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus kochendem Wasser) (CL.). — $Ca(C_{10}H_9O_2Br_2)_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln (CL.). — $Ba(C_{10}H_9O_2Br_2)_2 + H_2O$. Lange Nadeln; schwer löslich in Wasser (F., Bo.). — $Ba(C_{10}H_9O_2Br_2)_2 + 3H_2O$ (CL.).

Amid $C_{10}H_{11}ONBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191—192°; leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther (FILETI, BONISCONTRO, *G.* **21** II, 395).

2-Nitro-4-isopropyl-benzoesäure, 2-Nitro-cuminsäure $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure mit CrO_3 und Eisessig (WIDMAN, *B.* **19**, 269). — Tafeln (aus 50%iger Essigsäure oder aus Ligroin). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

3-Nitro-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Nitro-cuminsäure $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-isopropyl-acetophenon (Bd. VII, S. 331) mit alkal. Permanganatlösung (WIDMAN, *B.* **21**, 2232). Durch Oxydation von 3-Nitro-4-isopropyl-benzylalkohol (Bd. VI, S. 544) mit neutraler $KMnO_4$-Lösung oder mit einer siedenden Eisessiglösung von CrO_3 (WI., *Öf. Sv.* **1887**, 521; vgl. *B.* **15**, 2548). Durch Auflösen von Cuminsäure in abgekühlter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 (FILETI, *G.* **11**, 15) oder vom spez. Gew. 1,52 (ALEXEJEW, Ж. **17**, 112; *B.* **18** Ref., 383; vgl. CAHOURS, *A. ch.* [3] **25**, 1; *A.* **69**, 243). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (DITSCHEINER, *B.* **12**, 78; NEGRI, *Z. Kr.* **11**, 409; *J.* **1886**, 1472; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 721). F: 156—157° (PATERNÒ, FILETI, *G.* **5**, 383; *J.* **1875**, 747; AL., Ж. **16**, 162; *B.* **17** Ref., 171), 158—159° (WI., *Öf. Sv.* **1887**, 521). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,15\times 10^{-4}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 396). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: AL., WERNER, Ж. **21**, 488; *B.* **22** Ref., 834. — Wird 3-Nitro-cuminsäure, insbesondere in warmer benzolischer Lösung, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht ein roter, amorpher Körper [leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas in Wasser; die Lösung in NH_3 ist intensiv rotviolett] (AL., Ж. **17**, 112; *B.* **18** Ref., 383; vgl. PATERNÒ, FILETI, *G.* **5**, 385; *J.* **1875**, 589). 3-Nitro-cuminsäure liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung 3-Nitro-4^1-oxy-cuminsäure (Syst. No. 1074) (WI., *B.* **15**, 2549). Bei der Elektrolyse einer Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 2-Oxy-5-amino-cuminsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1935). Beim Glühen mit Baryt entsteht Skatol (Syst. No. 3070) (FILETI, *G.* **13**, 358). — $AgC_{10}H_{10}O_4N$ (LIPPMANN, STRECKER, *B.* **12**, 78). — $Pb(C_{10}H_{10}O_4N)_2$. Amorpher Niederschlag (L., ST.).

Methylester $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigung einer warmen methylalkoholischen Lösung von 3-Nitro-cuminsäure mit Chlorwasserstoff (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 438). — Lange, salpeterähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

Äthylester $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 290° (Zers.) (ALEXEJEW, Ж. **17**, 113; *B.* **18** Ref., 383). — Wandelt sich an der Sonne in eine rote amorphe Substanz um.

Nitril $C_{10}H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von Cuminsäurenitril in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure unter Abkühlung (CZUMPELIK, *B.* **2**, 183). — Krystalle (aus Alkohol). F: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

3-Brom-2-nitro-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Brom-2-nitro-cuminsäure $C_{10}H_{10}O_4NBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 5-Brom-2-nitro-cuminsäure und einer geringen Menge einer dritten, vielleicht isomeren Säure vom Schmelzpunkt 159—160° beim allmählichen Eintragen von 10 g 3-Brom-cuminsäure in 250 g auf 60—70° erwärmte Salpetersäure (D: 1,5) (FILETI, CROSA, *G.* **21 I**, 30, 37). Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzol scheidet sich zunächst die 3-Brom-2-nitro-cuminsäure aus. — Nadeln (aus Benzol). F: 238—239°. Löslich in Alkohol, Äther und kochendem Benzol, kaum löslich in Wasser, kaltem Benzol und Petroläther. — $NH_4C_{10}H_9O_4NBr$. Lange Nadeln (aus Wasser).

5-Brom-2-nitro-4-isopropyl-benzoesäure, 5-Brom-2-nitro-cuminsäure $C_{10}H_{10}O_4NBr = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 3-Brom-2-nitro-cuminsäure. — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 138—139°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther (FILETI, CROSA, *G.* **21 I**, 31). — $NH_4C_{10}H_9O_4NBr$. Gelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser (F., C.). — $Mg(C_{10}H_9O_4NBr)_2 + 4H_2O$. Hellgelbe, dünne Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (F., C.).

3.6-Dibrom-2-nitro- oder 2.5-Dibrom-3-nitro-4-isopropyl-benzoesäure, 3.6-Dibrom-2-nitro- oder 2.5-Dibrom-3-nitro-cuminsäure $C_{10}H_9O_4NBr_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-cuminsäure (s. 549) und Salpetersäure (D: 1,52) (FILETI, CROSA, *G.* **21 I**, 35). — Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 199—200°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

3.5-Dinitro-4-isopropyl-benzoesäure, 3.5-Dinitro-cuminsäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von Cuminsäure in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit rauchender Schwefelsäure und Kochen der Lösung (CAHOURS, *A.* **69**, 243). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Triklin (DAUBER, *Ar.* **146**, 275). F: 220° (LIPPMANN, STRECKER, *B.* **12**, 79). Leicht löslich in Äther und in kochendem Alkohol (C.). — $AgC_{10}H_9O_6N_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Lichtbeständig (KRAUT, *Ar.* **146**, 274; *J.* **1858**, 271). — $Ca(C_{10}H_9O_6N_2)_2$. Gelbe Nadeln (K.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 3.5-Dinitro-cuminsäure (KRAUT, *Ar.* **146**, 278; *J.* **1858**, 271). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77,5°.

Amid $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Dicke gelbe Säulen (aus Alkohol) (KRAUT, *Ar.* **146**, 278; *J.* **1858**, 271).

4-Isopropyl-thiobenzamid, Thiocuminsäure-amid $C_{10}H_{13}NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(SH){:}NH$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Cuminsäurenitril (S. 548) in alkoh. Ammoniak (CZUMPELIK, *B.* **2**, 185). — Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem. — Geht beim Behandeln in alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure in Cuminylamin (Syst. No. 1706) über.

14. ***α-p-Tolyl-propionsäure, Methyl-p-tolyl-essigsäure, 4-Methyl-hydratropasäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-hydratropaaldehyd in alkoh. Lösung mit Ag_2O (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1076). Durch Kochen von 4-Methyl-hydratropasäure-nitril in wäßr. Kalilauge (ERRERA, *G.* **21** I, 81). — F: 40—41° (v. M., R.). Kp: 280° (E.).

Nitril $C_{10}H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln des Oxims des 4-Methyl-hydratropaaldehyds [erhalten aus dem Aldehyd (Bd. VII, S. 322) mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol] mit Essigsäureanhydrid (ERRERA, *G.* **21** I, 79). — Flüssig. Kp: 246,5°—247,5°.

α-Chlor-α-p-tolyl-propionsäure, α-Chlor-4-methyl-hydratropasäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Methyl-acetophenon (Bd. VII, S. 307) durch Anlagerung von Blausäure und Erhitzen des entstandenen Cyanhydrins mit konz. Salzsäure auf 130° (AUWERS, *B.* **39**, 3762). — Krystalle (aus CS_2). F: 116—118°.

α-[2.6- oder 3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-propionsäure, 2.6- oder 3.5-Dinitro-4-methyl-hydratropasäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 4-Methyl-hydratropasäure in Salpetersäure (D: 1,52) (ERRERA, BALDRACCO, *G.* **21** II, 468). — Nadeln (aus Wasser). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — $Ba(C_{10}H_9O_6N_2)_2 + 4H_2O$. Krusten (aus Wasser).

15. ***2.5-Dimethyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen ihres Amids (s. u.) (GUERBET, *C. r.* **125**, 36). — Nadeln. F: 128°. — $NaC_{10}H_{11}O_2 + H_2O$. Zerfließliche Nadeln. — Kaliumsalz. Zerfließliche Nadeln. — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. Kleine flache Blättchen. — Bariumsalz. Krystallisiert ohne Krystallwasser; ist leichter löslich als das Calciumsalz.

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-phenylessigsäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (G., *C. r.* **125**, 36). — Flüssig. Kp: 253° bis 254°.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-phenylessigsäure, Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (G., *C. r.* **125**, 37). — Flüssig. Kp: 261,5°.

Amid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, 5 g 95%igem Alkohol, 15 g Ammoniumsulfhydrat und 2 g Schwefel auf 200° unter Druck (G., *C. r.* **125**, 36). — Nadeln. F: 154°.

16. ***1-Methyl-4-äthyl-benzol-carbonsäure-(2), 2-Methyl-5-äthyl-benzoesäure*** oder ***5-Methyl-2-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Methyl-2-äthyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{10}H_{11}N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Schmelzen von trocknem [p-äthyl-toluol]-sulfonsaurem Natrium mit KCN (DEFREN, *B.* **28**, 2651). — Bräunlichgelbes Öl. Beginnt bei 235° zu sieden. — Wird von Salzsäure nicht verseift.

17. ***2.4-Dimethyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dimethyl-phenylglykolsäure (Syst. No. 1074) oder von 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1291) mit HI (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 487). Das Amid und das Ammoniumsalz dieser Säure entstehen beim Erhitzen von Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 324) mit gelbem Schwefelammonium auf 230° (WILLGERODT, *B.* **20**, 2469; **21**, 534; *J. pr.* [2] **80**, 183; vgl. W., MERK, *J. pr.* [2] **80**, 193); man verseift das Amid durch Kochen mit wäßr. Alkalien (W., *B.* **20**, 2469; **21**, 534). 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure bildet sich aus 3.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(2.5.7)-carbonsäure-(1) (S. 536) beim Erwärmen mit HBr und Eisessig im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 28). Aus 2.4-Dimethyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-amid (S. 555) beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (BU., D., *A.* **358**, 25). Aus β-Campholensäure (S. 69) und Brom beim Erhitzen im Druckrohr (GUERBET, BÉHAL, *C. r.* **122**, 1494). Durch 14-stdg. Erhitzen von α-Pinonsäure (F: 104°) (Syst. No. 1284) mit der äquimolekularen Menge Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **148**, 646). — Nadeln (aus Wasser).

F: 102° (W., *B.* **21**, 534; Cl.; Ba., Gr.), 105° (Bu., D.), 106° (Gue., Bé.). Kp: 300—302° (Gue., Bé.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser (Cl.). — $KC_{10}H_{11}O_2 + H_2O$. Nadeln (Cl.). — $AgC_{10}H_{11}O_2 + H_2O$. Krystallwarzen; leicht löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol (Cl.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Blättchen (Cl.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Krystallwarzen (Cl.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure, Methylalkohol und HCl (Barbier, Grignard, *C. r.* **148**, 647). — Nach Himbeeren riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 120—121°.

Amid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure-methylester und alkoh. Ammoniak bei 150—160° (Barbier, Grignard, *C. r.* **148**, 647). Aus 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure über das Chlorid (Buchner, Delbrück, *A.* **358**, 29). Eine weitere Bildung siehe im Artikel 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure. — Nädelchen (aus Wasser). Sublimiert in Blättchen (Claus, *J. pr.* [2] **41**, 488; Willgerodt, *J. pr.* [2] **80**, 184). F: 183° (W., *B.* **20**, 2469; **21**, 534; *J. pr.* [2] **80**, 184; Cl.; Bu., De.), 180—181° (Quecksilberbad) (Ba., Gr.). Fast unlöslich in Petroläther (W.), löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Wasser (W.; Cl.).

18. ***3.5-Dimethyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus ω-Brom-mesitylen (Bd. V, S. 408) (Wispek, *B.* **16**, 1578) oder ω-Chlor-mesitylen mit KCN in Alkohol (Robinet, *Bl.* [2] **40**, 316); man verseift es durch Kochen mit Kalilauge (R.). — Prismen (aus Alkohol). F: 100° (W.), 97° (R.). Kp_{735}: 273° (W.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, leicht in Alkohol und Äther (W.). Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf (W.). — $KC_{10}H_{11}O_2 + H_2O$. Nadeln (W.). — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Nadeln (aus Wasser) (W.). — $Mg(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 5 H_2O$. Nadeln (W.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser; verliert über Schwefelsäure $1^1/_2 H_2O$ (W.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 4 H_2O$. Prismen. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser (W.).

2-Nitro-3.5-dimethyl-phenylessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen von 2 g 3.5-Dimethyl-phenylessigsäure mit 120—140 g Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, 2 Vol. Wasser); man bindet die gebildete Säure an Kalk und erhält beim Krystallisieren zunächst das Salz der Nitrosäure (Wispek, *B.* **16**, 1579). — Nadeln (aus Wasser). F: 139°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Äther. — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. — $Ca(C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 4 H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln.

19. ***2.3.4-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.3.4-Trimethyl-benzoesäure, Prehnitylsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen von 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol mit verd. Salpetersäure (Jacobsen, *B.* **19**, 1214). Aus der Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (Oxydationsprodukt des α.α'-Dibrom-camphers) (Bd. VII, S. 126) durch Erwärmen mit mäßig starker Schwefelsäure (Lapworth, Chapman, *Soc.* **77**, 316). — Prismen (aus Alkohol). F: 167,5° (J.; L., Ch.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (J.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,49\times 10^{-5}$ (Breed, *Bryn Mawr College Monographs* 1, Nr. 1, S. 20). — Bei der Destillation des Calciumsalzes mit Kalk entsteht Hemellitol (Bd. V, S. 399) (J.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 4 (?) H_2O$. Prismen. Mäßig leicht löslich in Wasser (J.).

20. ***1.3.4-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.3.6-Trimethyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Verbindung

$$N \begin{matrix} \diagup C(CH_3)\cdot CH \text{———} CH_2 \diagdown \\ \diagdown O \text{———} C{:}N\cdot CO\cdot CH_2 \diagup \end{matrix} CH\cdot C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$$

(vgl. Lapworth, Wechsler, *Soc.* **91**, 1920) (Syst. No. 4547) [erhalten bei der Einw. von Amylnitrit auf das 1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(2)-nitril (6-Cyan-dihydrocarvon, Syst. No. 1285) in Natriumäthylatlösung] beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (Lapworth, Wechsler, *Soc.* **91**, 994). — Nadeln (aus Petroläther oder Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 84°, wird wieder fest und schmilzt nochmals bei 105—106°. Das Calciumsalz liefert bei der Destillation mit Natronkalk Pseudocumol (Bd. V, S. 400).

21. ***2.3.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.3.5-Trimethyl-benzoesäure, γ-Isodurylsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Isodurol (Bd. V, S. 430) mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 115—130°, neben 2.4.6- und 3.4.5-Trimethyl-benzoesäure (Jannasch, Weiler, *B.* **27**, 3444; vgl. J., Bielefeldt, *A.* **198**, 380), 2.6-Dimethyl-terephthalsäure und einer Dimethyl-isophthalsäure (J., W., *B.* **28**, 531). — Tafeln (aus Ligroin). F: 127°; ist mit Wasserdampf flüchtig (J., W., *B.* **27**, 3445). Läßt sich durch Alkohol und HCl verestern (J., W., *B.* **27**, 3446). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2 H_2O$. Nadeln (J., W., *B.* **27**, 3446). — Bariumsalz. Prismen oder Tafeln (J., W., *B.* **27**, 3446).

22. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(2), Mesitylen-eso-carbonsäure, 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure, β-Isodurylsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus Mesitylen, Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 das Amid dar und verseift dieses durch $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure (MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 329; vgl. GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1123). Beim Erhitzen von Isodurol (Bd. V, S. 430) mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 115—130°, neben 2.3.5- und 3.4.5-Trimethylbenzoesäure (JANNASCH, WEILER, *B.* **27**, 3444; vgl. JACOBSEN, *B.* **15**, 1855), 2.6-Dimethylterephthalsäure und einer Dimethyl-isophthalsäure (JAN., W., *B.* **28**, 531). In geringer Menge bei der Destillation von 2.4.6-Trimethyl-phenylglykolsäure (Syst. No. 1075) (V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1273). Bei der trocknen Destillation von 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1292) (FEITH, *B.* **24**, 3544; V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1274). Bei der Oxydation von 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit Kaliumpermanganatlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 506). Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **19**, 380), oder besser durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure in der Kälte bis zur Beendigung der Kohlenoxydentwicklung (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 356). — Prismen (aus Ligroin), würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 155° (CL.), 152° (JAN., W., *B.* **27**, 3446), 147—149° (VAN SCH.). Destilliert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Aceton (CL.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,75 \times 10^{-5}$ (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* **1**, No. 1, S. 21). — Beim Kochen mit Phosphorsäure oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 140° erfolgt Spaltung in Mesitylen und CO_2 (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1555). Liefert keine Verbindung mit Schwefelsäure, sondern wird von derselben unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung von Mesitylen zersetzt (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 358). Über die Oxydation von β-Isodurylsäure mit Kaliumpermanganat vgl. NOYES, *Am.* **20**, 808, 809. Bei 3—5-stdg. Kochen mit 3% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol entstehen keine wägbaren Mengen Ester (V. MEYER, *B.* **28**, 2774). Läßt sich auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung bei 0° nur äußerst langsam verestern (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1580; V. MEYER, *B.* **28**, 3200). Leitet man aber in die siedende methylalkoholische Lösung der β-Isodurylsäure Chlorwasserstoff ein, so entstehen schon nach mehreren Stunden erhebliche Mengen Ester (V. MEYER, *B.* **28**, 1259). Auch durch Behandlung ihres Silbersalzes mit Methyljodid läßt sich β-Isodurylsäure leicht esterifizieren (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1586). Ferner wird β-Isodurylsäure durch Diazomethan in äther. Lösung quantitativ verestert (v. PECHMANN, *B.* **31**, 501). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In heißem und in kaltem Wasser ziemlich gleich löslich (JAN., W.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (CL.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der β-Isodurylsäure durch Methyljodid (FEITH, *B.* **25**, 503). Beim Zufügen der äther. Lösung der β-Isodurylsäure zu in Äther gelöstem Diazomethan (v. PECHMANN, *B.* **31**, 501). — Öl. Kp: 242° bis 244° (korr.) (F.); Kp_{718}: 241—242° (v. P.). — Addiert Natriumäthylat anscheinend gar nicht oder doch nur äußerst schwierig (v. P.).

Benzoesäure-β-isodurylsäure-anhydrid $C_{17}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz der β-Isodurylsäure in äther. Suspension (KAHN, *B.* **36**, 2537). — Krystalle (aus CS_2). F: 105°. — Liefert bei der Einw. von Alkohol hauptsächlich Benzoesäure und β-Isodurylsäureester.

2.4.6-Trimethyl-benzamid, β-Isodurylsäure-amid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf 100° (HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 748). Aus dem Nitril durch Kochen mit alkoh. Kali (WHEELER, *Am.* **23**, 468). Eine weitere Bildung s. im Artikel β-Isodurylsäure. — Krystalle (aus Benzol). F: 187—188° (W.), 189° (H., L.). — $NaC_{10}H_{12}ON$. *B.* Aus Trimethylbenzamid in Benzol und Natriumamalgam (W.).

2.4.6-Trimethyl-benzonitril, β-Isodurylsäure-nitril, eso-Cyan-mesitylen $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Amino-1.3.5-trimethyl-benzol durch Austausch von NH_2 gegen CN (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 212). Beim Destillieren von 2.4.6-Trimethylphenylglyoxylsäure (Syst. No. 1292), gelöst in verd. Alkohol, mit Hydroxylamin und Salzsäure (BAUM, *B.* **28**, 3210). Aus Mesitylen und Knallquecksilber in Gegenwart von wasserhaltigem Aluminiumchlorid, neben 2.4.6-Trimethyl-benz-syn-aldoxim (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 331). — Tafeln (aus Benzol). Riecht intensiv zimtartig (B.). F: 55° (KÜ., ST.), 53° (B.; SCH., KA.). Kp: 225—230° (KÜ., ST.), 235—238° (HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 748).

3-Nitro-2.4.6-trimethyl-benzoesäure, eso-Nitro-β-isodurylsäure $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Nitrils (S. 554) mit konz. Salzsäure auf 180—200° (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 217). — F: 182°. — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Körniger Niederschlag. — $Ba(C_{10}H_{10}O_4N)_2$ (bei 135°). Krystallpulver.

Methylester $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der 3-Nitro-2.4.6-trimethyl-benzoesäure mit Methyljodid und Methylalkohol (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 218). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 50°.

Amid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben der 3-Nitro-2.4.6-trimethylbenzoesäure (S. 553) beim Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 180—200° (K., ST., *A.* **278**, 216). — Blätter oder Prismen. F: 158°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Nitril $C_{10}H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot CN$. *B.* Beim Auflösen von β-Isodurylsäure-nitril (S. 553) in rauchender Salpetersäure (K., ST., *A.* **278**, 213). Besser aus 4-Nitro-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol durch Austausch von NH_2 gegen CN (K., ST.). — Prismen (aus Äther und Benzin). F: 90°. Kp_{750}: 277,5°.

3.5 - Dinitro - 2.4.6 - trimethyl - benzoesäure, eso - Dinitro - β - isodurylsäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 200° (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 220). Durch Eintragen von 5 g *eso-Bis-chloracetyl-mesitylen (Bd. VII, S. 690) in ein kalt erhaltenes Gemisch von 50 g* Salpetersäure (D: 1,53) mit 25 g konz. Schwefelsäure, Stehenlassen der Mischung über Nacht und $^1/_2$-stdg. Kochen (KUNCKELL, HILDEBRANDT, *B.* **34**, 1827). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Bräunt sich schwach bei 210°, schmilzt bei 230—231° (KUN., H.); F: 228° (KÜST., ST.). — $AgC_{10}H_9O_6N_2$. Körniger Niederschlag (KÜST., ST.).

Chlorid $C_{10}H_9O_5N_2Cl = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot COCl$. Nädelchen (aus Benzol). F: 154—155° (KUNCKELL, HILDEBRANDT, *B.* **34**, 1828).

Amid $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben eso-Dinitro-β-isodurylsäure (s. o.) durch Erhitzen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 200° (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 220). — F: 198°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol.

Nitril $C_{10}H_9O_4N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen des Nitrils der eso-Nitro-β-isodurylsäure (S. 553) mit einem Gemisch gleicher Vol. konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (K., ST., *A.* **278**, 220). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 178°.

23. ***1.2.3-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(5), 3.4.5-Trimethyl-benzoesäure, α-Isodurylsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Isodurol (Bd. V, S. 430) mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 115—130°, neben 2.3.5- und 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure (JANNASCH, WEILER, *B.* **27**, 3444), 2.6-Dimethyl-terephthalsäure und einer Dimethyl-isophthalsäure (JAN., W., *B.* **28**, 531). Entsteht auch beim Kochen von Isodurol mit verd. Salpetersäure neben anderen Säuren (JAN., BIELEFELDT, *A.* **198**, 384; JACOBSEN, *B.* **15**, 1855). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Äther). F: 215° (JAN., B.), 215—216° (JAC.). In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem, löslich in Alkohol und Äther (JAN., B.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (JAN., B.). — Das Calciumsalz liefert beim Glühen mit Kalk 1.2.3-Trimethyl-benzol (JAC.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser) (JAN., W., *B.* **27**, 3446). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (JAN., B.; JAC.; vgl. JAN., W., *B.* **27**, 3446). — $Sr(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln (JAN., B.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (JAN., B.; JAC.).

24. ***2.4.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure, Durylsäure*** („Cumylsäure") $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht aus Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) und Pseudocumol (Bd. V, S. 400) in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* **244**, 54; *B.* **32**, 1117); man verseift das Amid in verd. Schwefelsäure durch Natriumnitrit (GA., *B.* **32**, 1118). Durylsäure entsteht (als Alkalisalz) beim Schmelzen des Kaliumsalzes der 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1523) mit Natriumformiat (REUTER, *B.* **11**, 31). Das Nitril entsteht aus 5-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol (Syst. No. 1705) durch Diazotierung und Umsetzung der Diazoniumverbindung mit Kaliumcuprocyanidlösung; man verseift das Nitril durch Kochen mit alkoh. Kali (HALLER, *B.* **18**, 93; vgl. NEF, *A.* **237**, 3). Durylsäure entsteht beim Kochen von Durol mit verd. Salpetersäure (JANNASCH, *Z.* **1870**, 449; NEF, *A.* **237**, 7). Bei der Oxydation von Durol mit der theoretischen Menge CrO_3 und Essigsäure (GISSMANN, *A.* **216**, 205; NEF, *A.* **237**, 7). Neben 2.5-Dimethyl-terephthalsäure (Syst. No. 980) bei der Oxydation von 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit verd. Salpetersäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 512; VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 329). Beim Erwärmen von 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit konz. Schwefelsäure auf 40—50° (VAN SCH.: vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 370). — Nadeln (aus Benzol). F: 149° (N.; R.; GA.), 149—150° (J.), 150° (C.; GI.). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol (J.). Mit Wasserdampf flüchtig (J.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystallwarzen (J.; GI.) oder Prismen (GI.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 7H_2O$. Tafeln und Prismen (J.; GI.). — Verbindung mit Schwefelsäure $C_{10}H_{12}O_2 + H_2SO_4$. *B.* Durch Lösen von 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure in 96%iger Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 352). Nadeln.

2.4.5-Trimethyl-benzamid, Durylsäureamid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Pseudocumol und Carbamidsäurechlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* **244**, 54; *B.* **32**, 1117; vgl. G., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1190). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200—201° (G.).

2.4.5-Trimethyl-benzaminoessigsäure, [2.4.5-Trimethyl-benzoyl]-glycin, Durylursäure $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid der Durylsäure und Glycin bei Gegenwart von Alkali (RÜGHEIMER, FEHLHABER, *A.* **312**, 78). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 167°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und CS_2. — $Ca(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 3H_2O$. Krystallinischer, in heißem Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag. — $Ba(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leichter löslich in heißem Wasser als das Calciumsalz. — $Zn(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadelförmige Krystalle.

Äthylester $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Durylursäure in Alkohol durch HCl (R., F., *A.* **312**, 80). — Nadeln. F: 96°. Leicht löslich in Alkohol Äther, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Ligroin. — Gibt beim Behandeln mit PCl_5 eine dem Hippuroflavin (S. 231) analoge Verbindung in sehr geringer Ausbeute.

2.4.5-Trimethyl-benzonitril, Durylsäurenitril $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CN$. *B.* s. im Artikel Durylsäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 57,5°; Kp: 250°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser (HALLER, *B.* **18**, 93).

6-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzoesäure, o-Nitro-durylsäure $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 6-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (GATTERMANN, *A.* **347**, 379). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192—193°.

3.6-Dinitro-2.4.5-trimethyl-benzoesäure, eso-Dinitro-durylsäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von Durylsäure (GISSMANN, *A.* **216**, 207). — *Darst.* Man löst 20 g Durylsäure in reiner konz. Schwefelsäure, kühlt auf —10° bis —15° ab und trägt rasch die Lösung von 28 g KNO_3 in konz. Schwefelsäure ein; nach 4—5-stdg. Stehen fällt man mit Eis und reinigt die gefällte Säure nötigenfalls durch Darstellung des Calciumsalzes (NEF, *A.* **237**, 8). — Scheidet sich aus heißen Lösungen stets als amorpher Niederschlag ab; versetzt man aber eine alkoh. Lösung der Säure mit Wasser bis zur bleibenden Trübung und kocht auf, so krystallisieren beim Erkalten große Prismen aus (G.). F: 205° (G.; N.). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Äther, $CHCl_3$ und Benzol (G.). — Wird von $KMnO_4$ zu Dinitropyromellitsäure (Syst. No. 1025) oxydiert (NEF, *A.* **237**, 20). — $Ca(C_{10}H_9O_6N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (G.). — $Ba(C_{10}H_9O_6N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (G.).

Bromid $C_{10}H_9O_5N_2Br = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot COBr$. *B.* Aus 3-Brom-1.2.4.5-tetramethylbenzol (Bd. V, S. 432) sowie aus 6-Brom-3-nitro-1.2.4.5-tetramethyl-benzol (Bd. V, S. 432) durch rauchende Salpetersäure (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4158). — Prismen (aus Äthylalkohol, Methylalkohol oder Eisessig). F: 121,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

25. ***2.4-Dimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptadien-(2.4)-carbonsäure-(7), 2.4-Dimethyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)*** $C_{10}H_{12}O_2 =$

$$\begin{array}{l} HC{:}C(CH_3) \cdot CH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ CH_3 \cdot C{:}CH \text{——} CH \end{array} \!\!>\! CH \cdot CO_2H.$$

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester (Syst. No. 3642) mit m-Xylol auf 115—120° (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 24). — Wurde nicht in reinem Zustande erhalten. — Der rohe Ester gibt beim Schütteln mit bei 0° gesättigtem wäßr. Ammoniak das Amid (s. u.) in sehr schlechter Ausbeute.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_9H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 500 g m-Xylol mit 50 g Diazoessigsäureäthylester (Syst. No. 3642) (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 22). — Wurde nicht in reinem Zustande erhalten.

Amid $C_{10}H_{13}ON = C_9H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* In sehr geringer Menge beim Schütteln des rohen 2.4-Dimethyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-methylesters (s. o.) mit bei 0° gesättigtem Ammoniak (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 24). — Nädelchen (aus Wasser). F: 142°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung. Reduziert in sodaalkalischer Lösung $KMnO_4$-Lösung. Gibt beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure. Liefert beim Kochen mit 5%iger Natronlauge eine bei 151° schmelzende Verbindung.

26. ***Apoturmerinsäure*** $C_{10}H_{12}O_2$ (?) s. bei Turmerol, Syst. No. 4728.

5. Carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***δ-Phenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure durch Reduktion mit Zinkstaub, Eisessig und Alkohol (RUPE, *A.* **369**, 343). Durch Reduktion von δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2003). Aus δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit Eisessig-Jodwasserstoff bei 160° (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 122; KIPPING, HUNTER, *Soc.* **79**, 605) oder mit Jodwasserstoffsäure, rotem Phosphor und Eisessig bei 170—180° (EIJKMAN, *C.* **1908** II. 1100). Beim Behandeln von δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ mit Natriumamalgam in der Wärme (FITTIG, HOFFMANN, *A.* **283**, 314; SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 320). Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 g 6-Phenylcumalin $C_6H_5 \cdot C \lessgtr^{CH \cdot CH}_{O \cdot CO} \gtrless CH$ (Syst. No. 2465) mit 20 ccm Eisessig-Jodwasserstoff (mit 40% HI) auf 160° (LEBEN, *B.* **29**, 1675). Entsteht auch bei der Reduktion von Phenylcumalin mit Natriumamalgam (L.). — Blättchen (aus heißem Wasser), Prismen (aus Petroläther). F: 57—58° (S., G.), 58—59° (BAE., J.), 59° (E.; KI., HU.). Kp_{13}: 177—178° (R.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln (BAE., J.). — Durch Einw. von $AlCl_3$ auf das Chlorid der δ-Phenyl-n-valeriansäure (erhalten aus der Säure mit PCl_5) entsteht 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 374) (KI., HU.). Geschwindigkeit der Veresterung von δ-Phenyl-n-valeriansäure mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 319. — δ-Phenyl-n-valeriansäure, an einen Hund verfüttert, geht in Hippursäure über (KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 155); nach subcutaner Injektion an Katzen wurde im Harn neben Hippursäure Acetophenon, Cinnamoylglycin (S. 588) und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure gefunden (DAKIN, *C.* **1909** II, 639). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Käsiger Niederschlag (L.). — **Bariumsalz.** Schwer löslich (BAE., J.).

[l-Menthyl]-ester $C_{21}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus dem Chlorid der δ-Phenyl-n-valeriansäure (erhalten aus der Säure mit PCl_3 in Benzol) und l-Menthol in Pyridin + Benzol (RUPE, *A.* **369**, 315, 343). — Öl. $Kp_{11,5}$: 206—207°. $[\alpha]_D^{20}$: —33,86° (in Benzol; p = 10,03).

Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der δ-Phenyl-n-valeriansäure durch Erhitzen im evakuierten Rohr auf ca. 230—250° (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **5**, 657 Anm. 1; *C.* **1908** II, 1100). — F: 104—105°.

δ (?) - Brom - δ - phenyl - n - valeriansäure $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und HBr in Eisessiglösung (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2003). — Krystalle (aus $CHCl_3$ + Petroläther). F: 57—58°. — Liefert beim Kochen mit Wasser oder Stehen mit Soda δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure zurück.

γ-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit dem doppelten Vol. kalt gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure (FITTIG, STERN, *A.* **268**, 92; F., PERRIN, *A.* **283**, 320; RUPE, *A.* **369**, 342). — Prismen (aus $CHCl_3$ und wenig Ligroin). F: 58—59° (F., ST.; F., P.; R.). Löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroin (F., ST.). — Beim Kochen mit viel Wasser entsteht das Lacton der γ-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (Syst. No. 2463) (F., ST.; F., P.).

β-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ und Eisessig, der mit HBr gesättigt ist (FITTIG, HOFFMANN, *A.* **283**, 313; F., PERRIN, *A.* **283**, 321). — Tafeln (aus Ligroin). F: 55—56° (F., P.). Sehr leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer löslich in Ligroin (F., H.). — Beim Kochen mit viel Wasser entsteht β-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure sowie etwas δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure und ein Phenylbutylen (F., P.).

γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und Brom (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2003). — Nadeln (aus Petroläther). F: 162°.

β.γ-Dibrom-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ in CS_2 und Brom (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 122; FITTIG, STERN, *A.* **268**, 86). — Tafeln (aus einem Gemenge von Ligroin und wenig Chloroform). Triklin pinakoidal (SCHERER, *A.* **283**, 327; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 637). F: 108—109° (B., J.), 111—112°, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren 108,5—109,5° (FITTIG, PERRIN, *A.* **283**, 326). Leicht löslich in Äther, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroin (F., ST.). — Wird von kalter Sodalösung in HBr und das Lacton der β-Brom-γ-oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (Syst. No. 2463) zerlegt (FITTIG, STERN, *A.* **268**, 87).

δ-Phenyl-x.x-dibrom-n-valeriansäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot C_4H_6Br_2 \cdot CO_2H$. Aus Cinnamalessigsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ und Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist (FITTIG, PERRIN, *A.* **283**, 328, 335). — Säulen (aus $CHCl_3$). Monoklin prismatisch (SCHERER, *A.* **283**, 330; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 637). Schmilzt bei 113,5—114,5°, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren bei 109,5—110° (F., P.). — Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. verd. Sodalösung entsteht eine ungesättigte Oxysäure $C_{11}H_{12}O_3$ (Syst. No. 1083), welche ein bei 60° schmelzendes Lacton $C_{11}H_{10}O_2$ (Syst. No. 2464) liefert (F., P.).

α.β-Dibrom-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brom auf δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH: CH \cdot CO_2H$ in Chloroform bei niedriger Temperatur (MICHAEL, GARNER, *Am.* **35**, 262; vgl. FITTIG, PERRIN, *A.* **283**, 326). — Blättchen (aus Benzol). F: 139° (F., P.). — Gibt mit alkoh. Kalilauge ein Gemisch von Säuren $C_{11}H_{11}O_2Br$ und dann Cinnamalessigsäure (M., G.).

α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{10}O_2Br_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Cinnamalessigsäure in CS_2 (FITTIG, PERRIN, *A.* **283**, 336), in Chloroformlösung (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 221). — Krystallpulver (aus Aceton), Nadeln (aus Eisessig). F: 243° (Zers.) (F., P.), 245° (H., T.). Unlöslich in CS_2, kaum löslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Aceton (F., P.).

Methylester $C_{12}H_{12}O_2Br_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der Cinnamalessigsäure und Brom in CS_2-Lösung (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 222). — Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 150°.

Hydrazid $C_{11}H_{12}ON_2Br_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrazid der Cinnamalessigsäure in Chloroform mit der berechneten Menge Brom (RIEDEL, SCHULZ, *A.* **367**, 24). — Kryställchen. F: 170° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer in Benzol.

β.δ- oder β.γ-Dibrom-δ-[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-cinnamalmalonsäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CO_2H)_2$ mit einem Überschuß einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 369). — Krystalle (aus Eisessig). F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Äther und Benzol. — Kalte Sodalösung bewirkt zunächst Spaltung in HBr und das Lacton $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2Br \cdot CH—CH_2$ (O—CO) (Syst. No. 2463) und dann in HBr und das Lacton $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH—CH_2$ (O—CO) (Syst. No. 2464).

α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure $C_{11}H_9O_4NBr_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-cinnamalessigsäure und Brom (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 359). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 254° unter Zersetzung. — Zerfällt beim Erwärmen mit Sodalösung in HBr und β.γ.δ-Tribrom-δ-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$ (S. 622).

2. ***γ-Phenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzol und γ-Methyl-butyrolacton bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1416). Aus Allylessigsäure mit $AlCl_3$ in viel Benzol (E., *C.* **1907** II, 2045). — Krystalle. F: ca. 13°; Kp_2: 147°; Kp_{10}: 170°; Kp_{35}: 210°. D^{15}: 1,0554 (E., *C.* **1904** I, 1416). — Calciumsalz. Amorpher Niederschlag, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (E., *C.* **1904** I, 1416). — $Al(C_{11}H_{13}O_2)_3$. Weiße, käsige Masse (E., *C.* **1904** I, 1416).

3. ***α-Phenyl-butan-α-carbonsäure, α-Phenyl-n-valeriansäure, Propyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Propyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven Propyl-phenyl-essigsäure durch Spaltung mittels l-Menthylamins (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1017). — Zähes Öl. Kp_{14}: 165°. D_4^{20}: 1,047. $[\alpha]_D$: +72,10° für die ungelöste Verbindung; $[\alpha]_D$: +58,81° für die Lösung in Chloroform (0,8094 g in 20 ccm der Lösung).

b) ***Inakt. Propyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt das Nitril (S. 558) mit Salzsäure auf 180—190° (ROSSOLYMO, *B.* **22**, 1235) oder man kocht es 8—9 Stdn. mit verd. Schwefelsäure (3 : 2) (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1017). — Nadeln (aus Ligroin). F: 52° (P., Y.), 51—52° (R.). — Läßt sich mit l-Menthylamin in die optisch aktiven Komponenten spalten (P., Y.). — $AgC_{11}H_{13}O_2$ (R.).

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 20 g Benzylcyanid mit 27,3 g Propyljodid und 79 g trocknem Natron (ROSSOLYMO, *B.* **22**, 1235; PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1016). — Kp: 255—261° (P., Y.), 260—261° (R.).

4. ***β-Methyl-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Phenyl-isovaleriansäure, β-Benzyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 302[1]). — *B.* Entsteht neben Benzoesäure beim Erhitzen der aus Desoxybenzoin und alkoh. Kalilauge entstehenden „Diäthylcarbobenzonsäure" (Bd. VII, S. 434) mit Kali zuletzt bis auf 210° (SAGUMENNY, *A.* **184**, 171; ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 302). — Ölig. Kp_{15}: 176,5° (A., B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Z.). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisiert aus siedendem Wasser in Blättchen (Z.).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Lösung der γ-Phenyl-isovaleriansäure in absol. Alkohol (ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 304). — Flüssig. Kp_{15}: 144—146°.

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus γ-Phenyl-isovaleriansäure und PCl_5 (A., B., *A.* **261**, 304). — Flüssig. Kp_{11}: 129—131°.

5. ***α-Phenyl-butan-β-carbonsäure, Äthyl-benzyl-essigsäure, α-Benzyl-buttersäure, α-Äthyl-β-phenyl-propionsäure, α-Äthyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Äthyl-benzyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven Äthyl-benzyl-essigsäure durch Spaltung mittels l-Menthylamins (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1018). — Zähes Öl. $[\alpha]_D$: +40,99° (0,4927 g in 20 ccm der Lösung in Benzol). — $NaC_{11}H_{13}O_2$. Blättchen (aus Methylalkohol). Sehr leicht löslich in Methylalkohol. $[\alpha]_D$: +50,38° (0,3811 g in 20 ccm der wäßr. Lösung).

b) ***Inakt. Äthyl-benzyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Äthyl-α-benzyl-acetessigsäure-äthylester und konz. Kalilauge (ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 306). Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten durch elektrolytische Reduktion von α-Benzyl-acetessigsäure-äthylester an einer Bleikathode in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Kali (TAFEL, HAHL, *B.* **40**, 3313, 3315). Beim Erhitzen der Äthyl-benzyl-malonsäure auf 145—190° (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 333). Beim Behandeln von α-Benzal-buttersäure mit Natriumamalgam (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 118). Durch Erhitzen von β-Benzyl-butylalkohol (Bd. VI, S. 547) mit Kali im geschlossenen Rohr auf 230° (GUERBET, *C. r.* **146**, 1406; *Bl.* [4] **3**, 945; *C.* **1908** II, 866). Beim Kochen von 1,2 g β-Oxy-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1075) mit 2,5 g 80%iger Jodwasserstoffsäure (ANDRES, *Ж.* **28**, 290; *Bl.* [3] **16**, 1143). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch (BAE., J.). Kp: 272° (BAE., J.), Kp_{80}: 193° (P., Y.); $Kp_{14,5-15}$: 168,5—171° (M.), Kp_{13}: 172—174° (ANSCH., BE.). — Läßt sich durch folgeweises Nitrieren und Reduzieren in 3-Äthyl-hydrocarbostyril überführen (BAE., J.). Läßt sich mit l-Menthylamin in die optisch aktiven Komponenten spalten (P., Y.). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Käsiger Niederschlag; fast unlöslich in Wasser (BAE., J.; AND.). — Bariumsalz. In Wasser leicht löslich (BAE., J.).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-α-benzyl-acetessigsäure-äthylester (10 g) mit Natrium (0,2 g) und Alkohol (10 ccm) bei 2-stdg. Kochen (DIECKMANN, *B.* **33**, 2682). — Öl. Kp: 251—253°.

Benzylester $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylbutyrat mit Natrium auf 130° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 318, 321; vgl. BACON, *Am.* **33**, 96). — Flüssig.

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus Äthyl-benzyl-essigsäure mittels PCl_5 in Chloroform (ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 307), mittels Thionylchlorid (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 334, 337). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 126—130°; Kp_{15}: 128—131° (M.); $Kp_{ca.24}$: 145—150° (A., B.).

β-Brom-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Äthyl-zimtsäure (F: 104°) mit HBr in Eisessig (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 338). — Blättchen (aus CS_2). F: 135—137°. — Gibt beim Kochen mit Soda hauptsächlich α-Phenyl-α-butylen und etwas α-Äthyl-zimtsäure.

β-Brom-α-benzyl-buttersäure $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CHBr\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzyl-crotonsäure mit HBr in Eisessig (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 336). — Krystalle (aus CS_2 beim Verdunsten). F: 52—55°. Konnte nicht ganz rein erhalten werden.

---

1) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **407**, 85.

α-[4-Nitro-benzyl]-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Äthyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester mit wäßr. Kalilauge (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* **20**, 438). — Schwer lösliche Flocken. Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. — $Ca(C_{11}H_{12}O_4N)_2$ und $Ba(C_{11}H_{12}O_4N)_2$ sind Niederschläge.

6. ***δ-Phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isobutyl-phenyl-keton und gelbem Schwefelammonium bei einer 180° nicht übersteigenden Temperatur unter Druck (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 198). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 67,5°. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Unlösliches weißes Pulver. Färbt sich am Licht rasch dunkel. — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Isobutyl-phenyl-keton und gelbem wäßr. Schwefelammonium bei 190—200° unter Druck (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 198). — Gelblich schimmernde Blättchen (aus Wasser). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

7. ***β-Phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Phenyl-n-valeriansäure, β-Äthyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-**Brom-*β*-phenyl-n-valeriansäure** $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt das aus Benzalmalonsäureester und Äthylmagnesiumbromid erhaltene Reaktionsprodukt mit Brom und verseift den entstandenen Ester mit alkoh. Kali (KOHLER, *Am.* **34**, 146). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 176°, zersetzt sich bei ca. 190°. — Das Kaliumsalz wird durch siedendes Wasser in *α*-Phenyl-*α*-butylen, CO_2 und KBr zerlegt.

8. ***γ-Phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-β-phenyl-buttersäure, α.β-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tiglinsäure und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 132°.

9. ***β-Methyl-α-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Phenyl-isovaleriansäure, Isopropyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus *β.β*-Dimethyl-acrylsäure und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59°. $D^{79,2}$: 1,0175. $n_\alpha^{79,2}$: 1,49405. — Bei schwachem Erwärmen mit 75%iger Salpetersäure entsteht ein Nitroderivat vom Schmelzpunkt 175°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Isopropyl-phenyl-essigsäure durch Erhitzen im evakuierten Rohr auf ca. 230—250° (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **5**, 657 Anm. 1; *C.* **1908** II, 1100). — F: 68°.

α.β-**Dibrom-*α*-phenyl-isovaleriansäure** $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CBr(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus *β.β*-Dimethyl-atropasäure (S. 624) und Brom in Gegenwart von CS_2 bei 0° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 594). — Nadeln (aus Petroläther). F: 105°.

10. ***β-Methyl-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, Phenylpivalinsäure, Dimethyl-benzyl-essigsäure, α-Benzyl-isobuttersäure, α.α-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von $NaNO_2$ auf das Amid (s. u.) in konz. Salzsäure bei 0° (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 9). — Krystallmasse. F: 57°. Kp_{19}: 172—174°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von *ω.ω*-Dimethyl-*ω*-benzyl-acetophenon (Bd. VII, S. 459) mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol und langsamen Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 8). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 62—63°. — Liefert bei der Einw. von $NaNO_2$ in konz. Salzsäure die korrespondierende Säure, in konz. Schwefelsäure ein Gemisch dieser Säure mit ihrem Nitroderivat.

x-Nitro-*α.α*-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Neben der Dimethyl-benzyl-essigsäure bei der Einw. von $NaNO_2$ auf ihr Amid in konz. Schwefelsäure bei 0° (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 9). — Gelbe Krystalle. F: 134°. Kp_{20}: 220—230°. Schwer löslich in Petroläther.

11. ***γ-p-Tolyl-propan-α-carbonsäure, γ-p-Tolyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei 5—6-stdg. Erhitzen von Propyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 330) mit Schwefelammonium und Schwefel auf 210°, neben *γ*-p-Tolyl-buttersäure-amid (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 80). — Blätter (aus Wasser).

F: 60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Weißer Niederschlag. — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 135° (W., H., *J. pr.* [2] **81**, 80).

12. ***α-p-Tolyl-propan-β-carbonsäure, β-p-Tolyl-isobuttersäure, Methyl-p-tolubenzyl-essigsäure, 4.α-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben β-p-Tolyl-isobuttersäure-amid beim Erhitzen von Isopropyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 331) mit gelbem Schwefelammonium auf 200° (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 81). Aus β-p-Tolyl-isobuttersäure-amid mit salpetriger Säure (W., H.). — Blätter (aus Wasser). F: 85°. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Weißer Niederschlag. — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2$. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 130° (W., H., *J. pr.* [2] **81**, 81).

13. ***3-tert.-Butyl-benzol-carbonsäure-(1), m-tert.-Butyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BAUR, *B.* **24**, 2832. — *B.* Bei der Oxydation von m-tert.-Butyl-toluol (Bd. V, S. 437) durch verdünnte Salpetersäure (KELBE, PFEIFFER, *B.* **19**, 1726). — Nadeln (aus Petroläther). F: 127° (K., PF.). — Gibt bei der Destillation mit $Ca(OH)_2$ tert.-Butyl-benzol (K., PF.). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (K., PF.).

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 130° (KELBE, PFEIFFER, *B.* **19**, 1727).

x-Nitro-3-tert.-butyl-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_{12} \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Petroläther). F: 140° (KELBE, PFEIFFER, *B.* **19**, 1727; vgl. EFFRONT, *B.* **17**, 2326). — $AgC_{11}H_{12}O_4N$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (K., PF.).

Methylester $C_{12}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der x-Nitro-3-tert.-butyl-benzoesäure (s. o.) mit Methyljodid (KELBE, PFEIFFER, *B.* **19**, 1727). — Flüssig.

14. ***4-tert.-Butyl-benzol-carbonsäure-(1), p-tert.-Butyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BAUR, *B.* **24**, 2832; ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 202 Anm., 203. — *B.* Bei der Oxydation von p-tert.-Butyl-toluol mit Chromsäure (BIAŁOBRZESKI, *B.* **30**, 1775) oder verd. Salpetersäure (KELBE, PFEIFFER, *B.* **19**, 1725). In geringer Menge durch Oxydation von p-Di-tert.-butyl-benzol mittels CrO_3 und Eisessig, neben 2.5-Di-tert.-butyl-chinon (BOEDTKER, *Bl.* [3] **31**, 969). Durch Oxydation von p-tert.-Butyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 331) (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 71). Das Nitril entsteht aus Tris-[4-tert.-butyl-phenyl]-phosphat (Bd. VI, S. 524) und KCN bei 250°; durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge unter Druck erhält man die Säure (KREYSLER, *B.* **18**, 1707). Auch beim Erhitzen von N-[4-tert.-Butyl-phenyl]-formamid $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ mit Zinkstaub entsteht das Nitril (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1010). Das Nitril entsteht ferner beim Erhitzen von 4-tert.-Butyl-phenylsenföl mit Kupferpulver auf 200° (PAHL, *B.* **17**, 1236). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 161° (PA.), 160—161° (G., M.; KR.), 164° (KE., PF.; BIA.; BOE.). Sublimiert in glänzenden langen Nadeln; leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser (PA.). — Wird von verd. Salpetersäure bei 180° (BI.) oder durch alkal. Permanganatlösung (PA.) zu Terephthalsäure oxydiert. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Flockiger Niederschlag, schwer löslich in heißem Wasser (PA.). — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2$ (bei 150°). Tafeln (aus Wasser). Reichlich löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem (PA.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2$ (bei 150°). Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (PA.).

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Silbersalz der p-tert.-Butyl-benzoesäure (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid (PAHL, *B.* **17**, 1238). — Flüssig. Kp: 247°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 171° (KELBE, PFEIFFER, *B.* **19**, 1726).

Nitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. o. bei p-tert.-Butyl-benzoesäure. — Dickflüssiges, gewürzhaft riechendes Öl. Kp: 238° (PAHL, *B.* **17**, 1237), 243—245° (KREYSLER, *B.* **18**, 1707), 248—249° (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1010).

x-Nitro-4-tert.-butyl-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_{12} \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Wasser). F: 161° (KELBE, PFEIFFER, *B.* **19**, 1726). — $AgC_{11}H_{12}O_4N$. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der x-Nitro-4-tert.-butyl-benzoesäure (s. o.) durch Methyljodid (K., PF., *B.* **19**, 1726). — Flüssig.

2.5-Dinitro-4-tert.-butyl-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_6N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf 4-tert.-Butyl-benzylalkohol (Bd. VI, S. 550) oder auf p-tert.-Butyl-benzylbromid oder auf p-tert.-Butyl-benzoesäure (s. o.) (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 69, 71). — Krystalle.

15. ***β-p-Tolyl-propan-β-carbonsäure, α-p-Tolyl-isobuttersäure, Dimethyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von $AlBr_3$ auf Toluol und α-Brom-isobuttersäure (WALLACH, *C.* **1899** II, 1047). — F: 72°. Kp_{12}: 172° bis 180°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. F: 123—124°; Kp_{84}: 240—247° (W., *C.* **1899** II, 1047).

Nitril $C_{11}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. Kp: 247—248°; D^{20}: 0,955; n_D: 1,5057 (W., *C.* **1899** II, 1047).

16. ***4-Isopropyl-phenylessigsäure, p-Homocuminsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhält das Nitril beim Erhitzen von 1^1-Chlor-cymol mit Alkohol und Cyankalium auf 100°; Verseifung erfolgt durch längeres Kochen mit Kalilauge (ROSSI, *A. Spl.* **1**, 139). Beim Kochen von 4-Isopropyl-phenylglykolsäure (Syst. No. 1075) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (FILETI, BASSO, *G.* **21** I, 52). — Nadeln (aus Wasser). F: 52° (R.), 51—52° (F., B.). Ziemlich löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Ligroin (R.). — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht Homoterephthalsäure (Syst. No. 979) (F., B.). Beim Glühen des Calciumsalzes mit Kalk entsteht p-Cymol (PATERNÒ, *G.* **13**, 536). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Feine Nadeln (aus Wasser) (R.). — $Mg(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 4H_2O$. Warzen (F., B.). — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 3H_2O$. Tafeln (F., B.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 4H_2O$. Glasglänzende Prismen (F., B.).

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 4-Isopropyl-phenylessigsäure (s. o.) mit Chlorwasserstoff (FILETI, BASSO, *G.* **21** I, 54). — Flüssig. Kp: 255—257°.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 264—265° (F., B., *G.* **21** I, 55).

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Benzol). Kp: 170°; unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, löslich in Benzol und Alkohol (F., B., *G.* **21** I, 55).

[4-Isopropyl-phenyl]-chloressigsäure $C_{11}H_{13}O_2Cl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Isopropyl-phenylglykolsäure (Syst. No. 1075) und rauchender Salzsäure bei 130° (FILETI, AMORETTI, *G.* **21** I, 47). — Prismen (aus Petroläther). F: 82°.

[4-Isopropyl-phenyl]-bromessigsäure $C_{11}H_{13}O_2Br = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Isopropyl-phenylglykolsäure (Syst. No. 1075) und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (F., A., *G.* **21** I, 48). — Platten (aus Petroläther). F: 94—95°.

2.5-Dibrom-4-isopropyl-phenylessigsäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 1 Tl. 4-Isopropyl-phenylessigsäure (s. o.) mit 2 Tln. Brom (FILETI, BASSO, *G.* **21** I, 56). — Blättchen (aus Petroläther). F: 92°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation durch alkal. Permanganatlösung entstehen 2.5-Dibrom-4-isopropyl-benzoesäure und 2.5-Dibrom-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (Syst. No. 1074). Der Methylester siedet bei 325—326°. — $Mg(C_{11}H_{11}O_2Br_2)_2 + 8H_2O$. Tafeln. — $Ba(C_{11}H_{11}O_2Br_2)_2 + 5H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{13}ONBr_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Glänzende Tafeln (aus Petroläther). F: 153°; löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser (FILETI, BASSO, *G.* **21** I, 58).

17. ***4-Methyl-2-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Methyl-2-propyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-2-propyl-acetophenon (Bd. VII, S. 336) oder aus 4-Methyl-2-propyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) mit $KMnO_4$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 495). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). F: 75—76°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallkrusten. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol.

18. ***1-Methyl-2-propyl-benzol-carbonsäure-(4), 4-Methyl-3-propyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 4-Methyl-

isophthalsäure bei der Oxydation von 4-Methyl-3-propyl-acetophenon (Bd. VII, S. 336) mit verd. alkal. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (CLAUS, *J. pr.* [2] **47**, 421). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89—92°. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Niederschlag. — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystallmasse.

19. ***β-[2.5-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 2.5-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α.β-Dibrom-β-[2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-zimtsäure und Brom (MUNDICI, *G.* **34** II, 121). — Nadeln. F: 179—180°.

20. ***β-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 2.4-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) beim Kochen mit Kalilauge oder verd. Salzsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 477). Durch Reduktion von 2.4-Dimethyl-zimtsäure mit Natriumamalgam (HARDING, COHEN, *Am. Soc.* **23**, 605; FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 467; M., *G.* **34** II, 114; GATTERMANN, *A.* **347**, 373). — Nadeln (aus Benzol). F: 105° (CL.; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 186), 108° (G.), 111,5° (H., Co.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (CL.). — $NaC_{11}H_{13}O_2$ (bei 120°). Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL.). — $KC_{11}H_{13}O_2$ (bei 120°). Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL.). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Krystallinischer Niederschlag. Bräunt sich am Licht (CL.; W.). — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (CL.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 6H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL.).

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 332) mit gelbem Schwefelammonium im geschlossenen Rohr auf 200—220° (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 477; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 186; W., MERK, *J. pr.* [2] **80**, 193). — Prismen oder Nadeln. F: 107° (CL.; W.). Sublimiert unzersetzt (CL.).

21. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von Tricarvacrylphosphat (Bd. VI, S. 531) mit KCN (KREYSLER, *B.* **18**, 1714). Das Nitril entsteht auch bei der Destillation des Kaliumsalzes der 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1523) mit Cyankalium (PATERNÒ, FILETI, *G.* **5**, 30; *B.* **8**, 442). Man kann das Nitril durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 220° zur Säure verseifen (K.) oder man kann durch Kochen mit alkoh. Kalilauge aus dem Nitril das Amid darstellen und dieses durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° in die Säure überführen (PATERNÒ, SPICA, *G.* **9**, 400; *J.* **1879**, 725). 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure entsteht bei vorsichtiger Oxydation von 2-Methyl-5-isopropyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) mit angesäuerter Permanganatlösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63° (P., F.), 69° (CL.), 75° (KR.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (KR.). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Flockiger Niederschlag. Bräunt sich am Licht (KR.).

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht beim Kochen des Nitrils mit alkoh. Kali (PATERNÒ, FILETI, *G.* **5**, 30; *B.* **8**, 442). — Nadeln (aus Wasser). F: 138—139°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform.

Nitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* s. im Artikel 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure. — Flüssig. Kp: 244—246° (KREYSLER, *B.* **18**, 1714).

22. ***α-[2.5-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 2.5-Dimethyl-hydratropasäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dimethyl-atropasäure mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Einleiten von CO_2 (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 846). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—116°; sehr leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol und in Aceton (B., R.). — Entwickelt mit konz. Schwefelsäure bei 140—160° CO und SO_2 (B., v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1667).

α.β-Dibrom-α-[2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-2.5-dimethyl-hydratropasäure, 2.5-Dimethyl-atropasäure-dibromid $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-atropasäure und Brom in CS_2 (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 847). — Prismen (aus Chloroform). Schmilzt bei 153° unter Abspaltung von HBr.

23. ***1.3-Dimethyl-5-äthyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl-4-äthyl-benzoesäure oder 1.5-Dimethyl-3-äthyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.4-Dimethyl-6-äthyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Ver-

seifung des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1126). — Krystalle (aus Ligroin). F: 101°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-äthyl-benzol, Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (G., F., B., *B.* **32**, 1126). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87,5°.

3.5-Dinitro-2.6-dimethyl-4-äthyl-benzoesäure oder 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-äthyl-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren der entsprechenden Dimethyläthylbenzoesäure (G., F., B., *B.* **32**, 1127). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 154°.

24. ***2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz und das Amid (s. u.) entstehen aus 2.4.6-Trimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 332) und gelbem Schwefelammonium bei 200—220° im Druckrohr; beim Kochen des Amids mit Kali erhält man die Säure (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 508; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 185; W., MERK, *J. pr.* [2] **80**, 193). Neben etwas 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure bei der trocknen Destillation von 2.4.6-Trimethyl-mandelsäure (Syst. No. 1075) (V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1274). Beim Erhitzen von 10 Tln. 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit 60 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und 2 Tln. rotem Phosphor auf 160° (DITTRICH, V. MEYER, *A.* **264**, 140). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 164° (CL.; W.), 166—168° (V. ME., MO.). Sublimiert in dünnen Nadeln; leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (CL.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (CL.).

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus einer methylalkoholischen Lösung von 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure mit Chlorwasserstoff (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1587). — Flüssig. Kp: 255—256°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 332) mit gelbem Schwefelammonium im Druckrohr auf 200—220° (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 507; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 185; W., MERK, *J. pr.* [2] **80**, 193). — Blättchen (aus Wasser). F: 208° (CL.; W.), 209—210° (SUDBOROUGH, JACKSON, LLOYD, *Soc.* **71**, 232). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (CL.; W.). Verseifungsgeschwindigkeit: S., J., L.

3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure $C_{11}H_{12}O_6N_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure mit rauchender Salpetersäure (DITTRICH, V. MEYER, *A.* **264**, 140). — Nadeln (aus Wasser). F: 243°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin.

Methylester $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus einer methylalkoholischen Lösung von 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure und Chlorwasserstoff (DITTRICH, V. MEYER, *A.* **264**, 141; vgl. V. ME., MOLZ, *B.* **30**, 1276). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 140—141° (D., V. ME.), 142° (V. ME., MO.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (D., V. ME.).

25. ***2.4.5-Trimethyl-phenylessigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz und das Amid entstehen aus 2.4.5-Trimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 333) und gelbem Schwefelammonium im Druckrohr bei 200—220°; beim Kochen des Amids mit Kali erhält man die Säure (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 512; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 185; W., MERK, *J. pr.* [2] **80**, 193). — Nadeln (aus Wasser). F: 118° (CL.; W.). Sublimiert unzersetzt (CL.; W.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (CL.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Schwach gelbe Prismen (CL.).

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 333) mit gelbem Schwefelammonium im Druckrohr bei 200—220° (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 512; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 185; W., MERK, *J. pr.* [2] **80**, 193). — Blättchen (aus Wasser). F: 174° (CL.; W.). Sublimiert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (W.).

26. ***2.3.4.5-Tetramethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.3.4.5-Tetramethyl-benzoesäure, Prehnitol-eso-carbonsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_4C_6H \cdot CO_2H$. *B.* Bei 60-stdg. Kochen von 10 g Pentamethylbenzol, gelöst in 30 g Benzol, mit 1000 g Salpetersäure (1 Vol. Säure [D: 1,4] auf 5 Vol. Wasser) (GOTTSCHALK, *B.* **20**, 3287; vgl. V. MEYER, WÖHLER, *B.* **29**, 2569). Das Amid (S. 564) entsteht aus Prehnitol und Carbamidsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$; man verseift es durch Behandlung mit $NaNO_2$ in heißer verd. Schwefelsäure (V. ME., MOLZ, *B.* **30**, 1279). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 165° (G.), 168—169° (V. ME., MO.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (G.). — Bleibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° unverändert (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1556).

Spaltet bei der Nitrierung mittels rauchender Salpetersäure CO_2 ab und liefert Dinitroprehnitol (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 320). Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure entsteht der Äthylester (V. ME., Mo.). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Käsiger Niederschlag (V. ME., Mo.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (G.).

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_4C_6H\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim 5-stdg. Kochen der Säure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1280). — Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 36°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und $CHCl_3$.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_4C_6H\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Prehnitol und Carbamidsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (V. ME., M., *B.* **30**, 1279). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222°. Schwer löslich in Äther.

27. ***1.3.4.5-Tetramethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.3.4.6-Tetramethyl-benzoesäure, Isodurol-eso-carbonsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_4C_6H\cdot CO_2H$. *B.* Das Amid (s. u.) entsteht aus 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol, Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 bei 40°; man verseift mittels $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1118). — Prismen (aus Ligroin). F: 164—165° (G.). — Wird von Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 358).

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_4C_6H\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 141—142° (G., *B.* **32**, 1118).

Nitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_4C_6H\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4.6-Tetramethyl-phenylisocyamid $(CH_3)_4C_6H\cdot NC$ (Syst. No. 1706) auf 240° (HOFMANN, *B.* **17**, 1914). — Krystalle (aus Alkohol). F: 68—69°. — Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° unverändert, zerfällt aber bei 250° mit Salzsäure in CO_2, NH_3 und 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol.

28. ***1.2.4.5-Tetramethyl-benzol-carbonsäure-(3), 2.3.5.6-Tetramethyl-benzoesäure, Durol-eso-carbonsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_4C_6H\cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Phosgen und $AlCl_3$ auf Durol unterhalb 0°; nach dem Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge wird durch Salzsäure die freie Säure gefällt (JACOBSEN, *B.* **22**, 1223). Bei kurzem Behandeln von Durol mit wenig $AlCl_3$ und Carbamidsäurechlorid entsteht Durolcarbonsäureamid ohne Beimengung von Isomeren, jedoch in geringer Ausbeute (V. MEYER, WÖHLER, *B.* **29**, 2570; vgl. GATTERMANN, *B.* **32**, 1119). Fügt man allmählich 15 g $AlCl_3$ zu einem Gemisch von 5 g Durol, gelöst in 25 g CS_2, und 4—5 ccm Carbamidsäurechlorid (dargestellt durch Leiten von $COCl_2$ über auf 250—300° erhitztes NH_4Cl) und läßt 1 Tag stehen, so erhält man Durolcarbonsäureamid in guter Ausbeute, aber verunreinigt durch Prehnitolcarbonsäureamid (s. o.); aus dem Gemisch der Säuren, welche durch Verseifen der Amide durch $NaNO_2$ in verd. schwefelsaurer Lösung (vgl. G., *B.* **32**, 1119) gewonnen werden, kann man die Durolcarbonsäure leicht rein abscheiden, da sie im Gegensatz zur Prehnitolcarbonsäure (S. 563) beim Kochen mit 3% HCl enthaltendem Methylalkohol nicht esterifiziert wird (V. M., W.). — Prismen (aus siedendem Wasser oder Ligroin), Blätter (aus verd. Alkohol). F: 179° (J.), 176,5° (V. M., W.), 177° (G.). Sublimierbar; mit Wasserdampf flüchtig; äußerst leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser (J.). — Zerfällt bei der Destillation mit Kalk (V. M., W.), beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° bis 220° (J.) oder mit Jodwasserstoffsäure auf 160° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1556) in Durol und CO_2. Wird von Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 358). — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2$. Prismen (aus Wasser) (J.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 4H_2O$. Blätter (aus Wasser) (J.).

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_4C_6H\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Einleiten eines lebhaften HCl-Stromes in die kochende methylalkoholische Lösung von Durol-eso-carbonsäure (V. MEYER, WÖHLER, *B.* **29**, 2572). — Blättchen (aus Alkohol). F: 59° (JACOBSEN, *B.* **22**, 1223), 58° (V. M., W.). Kp: 268—269° (korr.) (J.).

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_4C_6H\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch kurze Einw. von Carbamidsäurechlorid auf Durol bei Gegenwart von wenig $AlCl_3$ in stark verd. eisgekühlter CS_2-Lösung (GATTERMANN, *A.* **244**, 55; *B.* **32**, 1119; vgl. V. MEYER, WÖHLER, *B.* **29**, 2571). — Krystalle (aus Wasser). F: 178° (V. M., W.). — Wird durch Kochen mit starker alkoh. Kalilauge nur äußerst schwierig verseift; die Verseifung gelingt leicht durch $NaNO_2$ in verd. schwefelsaurer Lösung (G.; vgl. V. M., W.). Physiologische Wirkung: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 459.

Nitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_4C_6H\cdot CN$. *B.* Bei der Destillation von 2.3.5.6-Tetramethylbenzoesäure (s. o.) mit $Pb(CNS)_2$ (JACOBSEN, *B.* **22**, 1224). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 76—77°. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 210—220° in Durol, CO_2 und NH_3.

4-Nitro-2.3.5.6-tetramethyl-benzonitril $C_{11}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_4C_6(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-1.2.4.5-tetramethyl-benzol durch Austausch von NH_2 gegen CN (CAIN, *B.* **28**, 968). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. — Wird auch bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 135° nicht verändert.

6. Carbonsäuren $C_{12}H_{16}O_2$.

1. ***ε-Phenyl-pentan-α-carbonsäure, ε-Phenyl-n-capronsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$.

γ.δ(?)-Dibrom-ε-phenyl-n-capronsäure $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus ε-Phenyl-γ(?)-amylen-α-carbonsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?) (S. 628) und Brom in Äther (FITTIG, BATT, *A.* **331**, 165). — Krystalle F: 103—104° (Zers.).

2. ***Derivat der ε-Phenyl-pentan-α-carbonsäure, ε-Phenyl-n-capronsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$ ***oder der β-Methyl-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Methyl-δ-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Amid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot NH_2$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Überführung der Säure, die man bei der Reduktion der 2-Styryl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (S. 645) mit Natrium und Amylalkohol erhält, in das Amid (VON DER HEIDE, *B.* **37**, 2105). — Krystallblättchen. F: 95—96°.

3. ***β-Benzyl-butan-α-carbonsäure, β-Äthyl-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Äthyl-γ-phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2463) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 170—180° (EIJKMAN, *C.* **1904 I**, 1259). — Krystalle (aus Äther). F: 22°. Kp_1: 134°. $D^{13,4}$: 1,0339. $n_\alpha^{13,4}$: 1,50862. — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 3H_2O$. Schmilzt bei Wasserbadtemperatur. Schwer löslich in Wasser.

4. ***γ-Methyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Isopropyl-β-phenyl-propionsäure, Isopropyl-benzyl-essigsäure, α-Benzyl-isovaleriansäure, α-Isopropyl-hydrozimtsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von β-Benzyl-isoamylalkohol (Bd. VI, S. 552) mittels schmelzenden Kalis bei 230° (GUERBET, *C. r.* **146**, 1407; *Bl.* [4] **3**, 945; *C.* **1908 II**, 866). — Baldrianartig riechendes Öl. Kp: 305—308° (korr.). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser). — $AgC_{12}H_{15}O_2$. Lichtempfindlicher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2$. Nadeln (aus 80 %igem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit von starkem Fruchtgeruch. Kp: 274—276° (korr.) (G., *C. r.* **146**, 1407; *Bl.* [4] **3**, 946; *C.* **1908 II**, 866).

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot COCl$. *B.* Aus Isopropyl-benzyl-essigsäure und PCl_5 (G., *C. r.* **146**, 1407; *Bl.* [4] **3**, 946; *C.* **1908 II**, 866). — Flüssig. Kp_{22}: 156—158° (korr.).

Amid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) durch Ammoniak (G., *C. r.* **146**, 1407; *Bl.* [4] **3**, 946; *C.* **1908 II**, 866). — Nadeln (aus Wasser). F: 94—95°.

5. ***β-Methyl-γ-phenyl-butan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β-phenyl-buttersäure, α.α.β-Trimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

β.γ-Dibrom-α.α-dimethyl-β-phenyl-buttersäure $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CBr(CH_2Br)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-β-phenyl-vinylessigsäure (S. 628) und Brom in CS_2-Lösung bei 0° (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 357). — Krystalle (aus Benzol). F: 165° (Zers.). — Liefert bei der Destillation unter 30 mm Druck β-Brom-α.α-dimethyl-β-phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2463) (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 41; *Bl.* [3] **35**, 1001). Gibt bei der Einw. von Alkalicarbonat γ-Phenyl-isopren (Bd. V, S. 521) neben etwas β-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2510) (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 987).

6. ***δ-p-Tolyl-butan-α-carbonsäure, δ-p-Tolyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$.

Amid $C_{12}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Butyl-p-tolyl-keton (Bd. V, S. 334) mit gelbem Schwefelammonium auf 180° im geschlossenen Rohr (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 84). — Nadeln (aus Wasser). F: 113°.

7. ***γ-Tolyl-butan-α-carbonsäure, γ-Tolyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Toluol und γ-Valerolacton (Syst. No. 2459) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1904 I**, 1416). — Sirup. Kp_3: 154°. Kp_{10}: 176°. D^{15}: 1,0398.

8. ***δ-p-Tolyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-γ-p-tolyl-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben seinem Amid (s. u.) beim Erhitzen von Isobutyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 335) mit gelbem Schwefelammonium auf 190° im geschlossenen Rohr (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 82). Aus dem Amid (s. u.) mit salpetriger Säure (W., H.). — Blätter (aus Wasser). F: 128°. — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 150° (W., H., *J. pr.* [2] **81**, 83).

9. ***4-tert.-Amyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-tert.-Amyl-benzoesäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 202 Anm. — *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht aus Phosphorsäure-tris-[4-tert.-amyl-phenylester] (Bd. VI, S. 549) und KCN im Stickstoffstrom bei 240—260°; man verseift es durch Erhitzen mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 200° (KREYSLER, *B.* **18**, 1709). — Nadeln. F: 158°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (K.). — $AgC_{12}H_{15}O_2$. Nadeln (aus Wasser) (K.).

Nitril $C_{12}H_{15}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Flüssig. Kp: 260—262° (K., *B.* **18**, 1709).

10. ***β-Methyl-α-tolyl-propan-α-carbonsäure, α-Tolyl-isovaleriansäure, Isopropyl-tolyl-essigsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-acrylsäure und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). — Kp_{21}: 178°.

11. ***β-[4-Isopropyl-phenyl]-propionsäure, Cuminylessigsäure, 4-Isopropyl-hydrozimtsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[4-Isopropyl-phenyl]-acrylsäure und Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **31**, 400; *J.* **1877**, 791). Wird leichter rein erhalten durch $^3/_4$-stdg. Kochen von 1 Tl. β-[4-Isopropyl-phenyl]-acrylsäure mit 20 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und 1 Tl. rotem Phosphor (WIDMAN, *B.* **19**, 2773). Beim Erhitzen von Cuminylmalonsäure $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ auf 160° (WIDMAN, *B.* **22**, 2269). Beim Erwärmen von α-Cuminyl-acetessigester (erhalten aus Natriumacetessigester mit Cuminylchlorid $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$) mit konz. Kalilauge; man schüttelt die mit Wasser verd. Lösung mit Äther und zersetzt die alkal. Lösung durch verd. Salzsäure, wobei die β-[4-Isopropyl-phenyl]-propionsäure als Öl ausfällt; die äther. Lösung enthält Cuminylaceton (W., *B.* **22**, 2270). — Blätter (aus Ligroin). F: 75,5° (W.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Petroläther (P.). — Wird von verd. Salpetersäure zu Hydrozimtsäure-p-carbonsäure $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oxydiert (W., *B.* **22**, 2272). — $AgC_{12}H_{15}O_2$. Weißer Niederschlag (P.).

β-[2-Brom-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei $^3/_4$-stdg. Kochen von 1 Tl. 2-Brom-4-isopropyl-zimtsäure mit 20 Tln. Jodwasserstoffsäure und 1 Tl. rotem Phosphor (WIDMAN, *B.* **23**, 3077). — Nadeln (aus Ligroin). F: 55,5°.

β-Brom-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Formulierung vgl. EINHORN, HESS, *B.* **17**, 2020, 2021. — *B.* Bei mehrtägigem Stehen von β-[4-Isopropyl-phenyl]-acrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,74) (PERKIN, *Soc.* **32**, 661; *J.* **1877**, 379). — Krystalle. F: 85—87°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser größtenteils in HBr und β-[4-Isopropyl-phenyl]-acrylsäure. Wird von Soda in CO_2, HBr und 4-Isopropyl-1-vinyl-benzol gespalten.

α.β-Dibrom-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[4-Isopropyl-phenyl]-acrylsäure und Bromdämpfen in der Kälte (WIDMAN, *B.* **19**, 258). — Kleine Ballen (aus Benzol). F: 190°. Schwer löslich in kochendem Benzol.

β-Brom-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_4NBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von 2-Nitro-4-isopropylzimtsäure mit überschüssigem Eisessig, der vorher bei 0° mit HBr gesättigt wurde, im Druckrohr auf 100° (EINHORN, HESS, *B.* **17**, 2020). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt unter Bräunung bei 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwieriger in CS_2, unlöslich in Ligroin. — Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht etwas 2-Nitro-4-isopropylzimtsäure. Durch kalte Sodalösung in der zur Auflösung gerade ausreichenden Menge entsteht das Lacton der β-Oxy-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2463), während überschüssiges Natron 2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure erzeugt. Überschüssiges wäßr. Ammoniak erzeugt das Amid der β-Oxy-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1076).

α.β-Dibrom-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{13}O_4NBr_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure und Brom (WIDMAN, *B.* **19**, 260). — Tafeln oder Pyramiden (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Benzol. — Durch Einw. von kalter Natronlauge wird HBr abgespalten.

α.β-Dibrom-β-[3-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{13}O_4NBr_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure und Brom (WIDMAN, *B.* **19**, 418). — Tafeln (aus Benzol). F: 183—184°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Benzol.

12. ***γ-[2.5-Dimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-[2.5-Dimethyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht aus Propyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton und gelbem Schwefelammonium bei 250° (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 479; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 187). — Nadeln. F: 70° (C.; W.). Sublimiert unzersetzt (C.). Leicht löslich in heißem Wasser und den üblichen organischen Mitteln (C.; W.). — $KC_{12}H_{15}O_2$ (bei 120°). Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (C.).

Amid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nädelchen. F: 125° (C., *J. pr.* [2] **46**, 479; W., *J. pr.* [2] **80**, 187). Löslich in heißem Wasser (W.).

13. ***γ-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-[2.4-Dimethyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Amids (s. u.) mit Kalilauge (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 476; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 186). — Nadeln (aus Wasser). F: 70° (C.; W.). Sublimiert unzersetzt (C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und den üblichen organischen Mitteln (C.). — $NaC_{12}H_{15}O_2$ (bei 120°). Strahlige Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $KC_{12}H_{15}O_2$ (bei 120°) (C.). — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 4H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Krystallisiert bei raschem Eindampfen der wäßr. Lösung mit $3H_2O$ (C.).

Amid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 4 g Propyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton mit 12 ccm gelbem Schwefelammonium und 1 g Schwefel auf 250° (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 475; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 185). — Nadeln (aus Wasser). F: 123—124° (C.; W.). Sublimiert unzersetzt (C.; W.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln (C.; W.).

14. ***α-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-[2.4-Dimethyl-phenyl]-isobuttersäure, 2.4.α-Trimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) und Salzsäure (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 187). — Nadeln. F: 70°.

Amid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Isopropyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton und gelbem Schwefelammonium bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 235—240° im Druckrohr (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 186). — Nadeln. F: 120°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien.

15. ***1-Methyl-3-tert.-butyl-benzol-carbonsäure-(2), 2-Methyl-6-tert.-butyl-benzoesäure, 6-tert.-Butyl-o-toluylsäure***[1] $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568. — *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen des 2-Formamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzols mit Zinkstaub oder des entsprechenden Senföles $(CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:CS$ (Syst. No. 1707) mit Kupferpulver; man verseift das Nitril durch alkoh. Kali (EFFRONT, *B.* **17**, 2343, 2345). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 132°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Äther. — $AgC_{12}H_{15}O_2$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Nitril $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* s. im vorigen Artikel. — Flüssig; erstarrt im Kältegemisch. Kp: 242—244°; leicht löslich in Alkohol und Äther (EFFRONT, *B.* **17**, 2343, 2345).

16. ***2-Methyl-4-tert.-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Methyl-4-tert.-butyl-benzoesäure, 4-tert.-Butyl-o-toluylsäure***[1] $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568. — *B.* Das Nitril dieser Säure

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure s. S. 462.

entsteht beim Erhitzen von 6-Formamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol mit Zinkstaub oder des entsprechenden Senföles $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:CS$ (Syst. No. 1707) mit Kupferpulver auf 220°; man erhitzt das Nitril mit alkoh. Kali auf 160° (EFFRONT, *B.* 17, 2333, 2337). Durch Oxydation des 2-Methyl-4-tert.-butyl-acetophenons (Bd. VII, S. 339) (BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2569). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140° (B.-TH.; E.). Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (E.). — Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 240° entsteht Trimellitsäure (Syst. No. 1008) (E.). — $AgC_{12}H_{15}O_2$. Flockiger Niederschlag. Löst sich reichlich in heißem Wasser und krystallisiert daraus in Blättchen (E.).

Nitril $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* s. im vorigen Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 59—60°; Kp: 248—249°; unlöslich in Wasser; spärlich löslich in heißem Ligroin, leicht in Alkohol und Äther (EFFRONT, *B.* **17**, 2333, 2337).

x.x-Dinitro-2-methyl-4-tert.-butyl-benzonitril $C_{12}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem Nitril der 2-Methyl-4-tert.-butyl-benzoesäure (s. o.) durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure unter schwachem Erwärmen (Fabr. DE THANN & MULHOUSE, D. R. P. 84336; *Frdl.* **4**, 1296). — Nadeln. F: 85,5°. Besitzt Moschusgeruch.

17. ***4-Methyl-2-tert.-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Methyl-2-tert.-butyl-benzoesäure, 2-tert.-Butyl-p-toluylsäure***[1] $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der 5-Methyl-3-tert.-butyl-phthalsäure (Syst. No. 983) (BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 167°.

18. ***3-Methyl-5-tert.-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Methyl-5-tert.-butyl-benzoesäure, 5-tert.-Butyl-m-toluylsäure***[2] $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol und Salpetersäure (D: 1,12) durch 3-tägiges Kochen am Rückflußkühler (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1345), durch 6-stdg. Erhitzen auf 240° im zugeschmolzenen Rohr (KONOWALOW, ORLOW, *Ж.* **36**, 233; *C.* **1904 I**, 1498). — Blättchen. F: 162° (B.-TH.), 158—159° (K., O.). Leicht löslich in verd. Alkohol, schwer in Ligroin (B.-TH.; K., O.) und Eisessig (K., O.). — $Cu(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$ (K., O.). — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Verliert bei 100—120° das Krystallwasser (K., O.).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-5-tert.-butyl-benzoesäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoff (KONOWALOW, ORLOW, *Ж.* **36**, 233; *C.* **1904 I**, 1498). — Kp_{743}: 268—270°. D_0^{20}: 0,9896. n_D^{20}: 1,50139.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$. Kp: 258—260° (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1345).

2.x-Dinitro-3-methyl-5-tert.-butyl-benzoesäure $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{11}H_{13} \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. 20%iger Salpetersäure auf 2-Nitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 447) (BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2565). — F: 219°.

19. ***4-Methyl-3-propyl-phenylessigsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Amid und das Ammoniumsalz entstehen beim Erhitzen von 4-Methyl-3-propyl-acetophenon (Bd. VII, S. 336) mit gelbem Schwefelammonium im Druckrohr auf 250° (CLAUS, *J. pr.* [2] **47**, 424; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 187). — Öl. — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser (C.). — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2 + H_2O$ (C.). Blättrige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (W.).

Amid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nädelchen (aus Wasser). F: 112° (C., *J. pr.* [2] **47**, 424; W., *J. pr.* [2] **80**, 187).

20. ***2-Methyl-5-isopropyl-phenylessigsäure, Carvacrylessigsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erwärmen von Carvon (Bd. VII, S. 155) mit Bromessigsäureäthylester und Zinkspänen und nachfolgende Fraktionierung des Reaktionsproduktes; man verseift mit Natriumäthylatlösung (WALLACH, *A.* **314**, 162). Das Amid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von 2-Methyl-5-isopropyl-acetophenon (Bd. VII, S. 336) auf 250—300°; es wird mit Kali verseift (CLAUS, *J. pr.* [2] **42**, 515; **46**, 485 Anm.; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 184). — Blättchen (aus Wasser), Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 70° (C.; WI.), 69—70° (WA.). Kp_{15}: 180—183° (WA.). Sehr leicht löslich in organischen Mitteln (WA.). — $NaC_{12}H_{15}O_2 + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser (C.). — $KC_{12}H_{15}O_2 + 1^1/_2 H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser (C.). — $AgC_{12}H_{15}O_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser (C.). — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (C.). — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 6H_2O$. Krusten. Ungemein löslich in Wasser (C.).

Amid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 123°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und CS_2, schwer in kaltem Wasser (CLAUS, *J. pr.* [2] **42**, 515; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 184).

---

[1]) Bezifferung der p-Toluylsäure s. S. 483.

[2]) Bezifferung der m-Toluylsäure s. S. 475.

x.x-Dinitro-2-methyl-5-isopropyl-phenylessigsäure $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{11}H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-phenylessigsäure und eiskalter rauchender Salpetersäure (WALLACH, *A.* **314**, 163). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 196—197°.

21. ***1-Methyl-3.5-diäthyl-benzol-carbonsäure-(2), 2-Methyl-4.6-diäthyl-benzoesäure*** oder ***4-Methyl-2.6-diäthyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Methyl-2.6-diäthyl-benzoesäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (C_2H_5)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1125). — Krystalle (aus Ligroin). F: 90—91°.

Amid $C_{12}H_{17}ON = (C_2H_5)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3.5-diäthyl-benzol, Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (G., F., B., *B.* **32**, 1125). — Nadeln (aus Ligroin). F: 106—107°.

22. ***2.3.4.5-Tetramethyl-phenylessigsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_4C_6H\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2.3.4.5-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) mit Jodwasserstoff (CLAUS, FÖHLISCH, *J. pr.* [2] **38**, 234). — Nadeln (aus Wasser). F: 125°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den üblichen organischen Mitteln. — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nädelchen.

23. ***Pentamethylbenzolcarbonsäure, Pentamethylbenzoesäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_5C_6\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 70 g Pentamethylbenzol in 50 g auf —10° gekühltem Phosgen, fügt 5—10 g $AlCl_3$ hinzu und läßt zwei Wochen bei einer Temperatur unterhalb 0° stehen (JACOBSEN, *B.* **22**, 1221). — Nadeln (aus siedendem Wasser), Blätter oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210,5°. Sublimierbar. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Rauchende Salzsäure bewirkt bei 200° Spaltung in Pentamethylbenzol und CO_2. Kalte konz. Schwefelsäure erzeugt allmählich CO_2, Hexamethylbenzol und 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol-sulfonsäure-(5). — $Ca(C_{12}H_{15}O_2)_2$. Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. Große, dünne Blätter.

Methylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_5C_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Säure (JACOBSEN, *B.* **22**, 1221). — Große Blätter (aus Methylalkohol). F: 67,5°; Kp: 299—300° (korr.).

Amid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_5C_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 20 g Pentamethylbenzol, gelöst in 60 g CS_2 mit 20 g Carbamidsäurechlorid und 24 g $AlCl_3$ (JACOBSEN, *B.* **22**, 1221). — Blättchen (aus Alkohol). F: 206°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Wird von starkem alkoh. Kali kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° entstehen Pentamethylbenzol, CO_2 und NH_3.

Nitril $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_5C_6\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Isonitrils $(CH_3)_5C_6\cdot NC$ (Syst. No. 1707) (HOFMANN, *B.* **18**, 1825). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (H.), 170° (J.). Kp: 290—292° (H.), 294—295° (JACOBSEN, *B.* **22**, 1222). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Alkohol (J.). — Wird von alkoh. Kali nicht angegriffen (J.). Konz. Salzsäure erzeugt bei 220—230° Pentamethylbenzol, CO_2 und NH_3; Pentamethylbenzoesäure wird dabei nicht erhalten (J.).

7. Carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_2$.

1. ***δ-Methyl-α-phenyl-pentan-α-carbonsäure, Isoamyl-phenyl-essigsäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

Nitril $C_{13}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 13 g Benzylcyanid mit 23 g Isoamyljodid und 4,5 g trocknem Natron (ROSSOLYMO, *B.* **22**, 1236). — Flüssig. Kp: 276°.

2. ***α-[4-Isopropyl-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-[4-Isopropyl-phenyl]-isobuttersäure, Methyl-cuminyl-essigsäure, α-Methyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure, α-Methyl-4-isopropyl-hydrozimtsäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

β(?)-Brom-α-methyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{13}H_{17}O_2Br = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus α-Methyl-4-isopropyl-zimtsäure und Bromwasserstoffsäure (D: 1,74) (PERKIN, *Soc.* **32**, 662; *J.* **1877**, 380). — Prismen. Schmilzt unter

teilweiser Zersetzung bei 148—150°. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich in Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin. — Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und 4-Isopropyl-1-α-propenyl-benzol (Bd. V, S. 502).

3. ***1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-benzoesäure, 4-tert.-Butyl-vic.-m-xylylsäure***[1] $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Nitril $C_{13}H_{17}N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CN$. Konstitution: BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2567. — *B.* Aus 2-Nitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol durch Reduktion und Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 84336; *Frdl.* 4, 1296; B.-TH., *B.* **33**, 2567). — Weiße Nadeln. F: 88° (B.-TH.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und den übrigen organischen Lösungsmitteln; flüchtig mit Wasserdämpfen (Fabr. de Th. et M.).

3.5-Dinitro-2.6-dimethyl-4-tert.-butyl-benzonitril, „Cyanidmoschus" $C_{13}H_{15}O_4N_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-benzonitril durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 84336; *Frdl.* 4, 1296; BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2567). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 110° (B.-TH.), 105° (Fabr. de Th. et M.). Besitzt Moschusgeruch (Fabr. de Th. et M.).

4. ***1.5-Dimethyl-3-tert.-butyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure, 6-tert.-Butyl-asymm.-m-xylylsäure***[2] $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568. — *B.* Durch Einw. rauchender Schwefelsäure auf 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenyl-glyoxylsäure (B.-TH., *B.* **31**, 1346). Durch Einw. alkal. $KMnO_4$-Lösung auf 1.5-Dimethyl-3-tert.-butyl-2-acetyl-benzol bei Temperaturen oberhalb 70°, neben anderen Produkten (B.-TH.). Beim Erwärmen von Bis-[2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-furoxan (Syst. No. 4641) mit Natronlauge (B.-TH.). — F: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Nitril $C_{13}H_{17}N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568). — Nadeln (aus Ligroin). F: 70°.

3- oder 5-Nitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure $C_{13}H_{17}O_4N = (CH_3)_3C\cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Bis-[3 oder 5-nitro-2.4 dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl]-furoxan (Syst. No. 4641) mit Natronlauge (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1348). — F: 190°.

3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Bis-[3.5-dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl] furoxan (Syst. No. 4641) mit Natronlauge (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1348). Durch Oxydation von 4.6-Dinitro-1.5-dimethyl-3-tert.-butyl-2-acetyl-benzol (Bd. VII, S. 343) mit $KMnO_4$ oder CrO_3 in Eisessig (B.-TH.). — F: 236°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol.

Methylester $C_{14}H_{18}O_6N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Natriummethylat (B.-TH., *B.* **31**, 1348). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

Chlorid $C_{13}H_{15}O_5N_2Cl = (CH_3)_3C\cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure (s. o.) und PCl_5 (B.-TH., *B.* **31**, 1348). — Nadeln (aus Benzol). F: 99°.

5. ***2.4.6-Triäthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.6-Triäthyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = (C_2H_5)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Amids (s. u.) mittels $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1123). — Tafeln (aus Ligroin). Monoklin (v. KRAATZ-KOSCHLAU, *B.* **32**, 1123). F: 113°. — Wird von 3%iger alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade nicht esterifiziert.

Amid $C_{13}H_{19}ON = (C_2H_5)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3.5-Triäthyl-benzol, Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (G., F., B., *B.* **32**, 1123). — Nadeln (aus Ligroin). F: 155° bis 156°.

3.5-Dinitro-2.4.6-triäthyl-benzoesäure $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (C_2H_5)_3C_6(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch gelindes Erhitzen von 2.4.6-Triäthyl-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1124). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 128—129°.

---

[1]) Bezifferung der vic.-m-Xylylsäure s. S. 531.

[2]) Bezifferung der asymm. m-Xylylsäure s. S. 531.

8. Carbonsäuren $C_{14}H_{20}O_2$.

1. ***sek.-Hexyl-phenylessigsäure*** $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{14}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 11 g Benzylcyanid mit 20 g sek. Hexyljodid aus Mannit (Bd. I, S. 146) und 4 g trocknem NaOH (ROSSOLYMO, *B.* **22**, 1237). — Flüssig. Kp: 287°.

2. ***α-[4-Isopropyl-phenyl]-butan-β-carbonsäure, Äthyl-cuminyl-essigsäure, α-Äthyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure, α-Äthyl-4-isopropyl-hydrozimtsäure*** $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

β(?)-Brom-α-äthyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{14}H_{19}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus α-Äthyl-4-isopropyl-zimtsäure und Bromwasserstoffsäure (D: 1,74), in der Kälte (PERKIN, *Soc.* **32**, 662; *J.* **1877**, 381). — Prismen. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Äther. — Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und 1-Isopropyl-4-α-butenyl-benzol (Bd. V, S. 504).

3. ***α-[5-Äthyl-2-isopropyl-phenyl]-propionsäure, 5-Äthyl-2-isopropyl-hydratropasäure, Pyrophotosantonsäure*** $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2)[(CH_3)_2CH]C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, VENDITTI, *G.* **32** I, 310. — *B.* Beim Erhitzen von Photosantonsäure (Syst. No. 1137) in einem Strome von CO_2 oder Wasserstoff (SESTINI, DANESI, *G.* **12**, 83; *J.* **1882**, 970). Beim Erwärmen von Photosantonsäure mit HI (CANNIZZARO, FABRIS, *B.* **19**, 2262). — Krystalle. F: 94,5° (S., D.). Löslich in Alkohol und Äther (S., D.). — $Ba(C_{14}H_{19}O_2)_2$. Krystallisiert (S., D.).

9. Carbonsäuren $C_{15}H_{22}O_2$.

1. ***α-Phenyl-octan-α-carbonsäure, α-Phenyl-pelargonsäure*** $C_{15}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{15}H_{21}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 14,5 g Benzylcyanid mit 28 g prim.-n-Heptyljodid und 5 g trocknem NaOH (ROSSOLYMO, *B.* **22**, 1237). — Gelbes Öl. Kp: 327°.

2. ***4-n-Octyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-n-Octyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Glühen von 1 Tl. 4-Formamino-1-octyl-benzol $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ mit 5 Tln. Zinkstaub im Wasserstoffstrome; man zerlegt das Nitril durch 10-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kali auf 180—190° (BERAN, *B.* **18**, 138). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 139°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $AgC_{15}H_{21}O_2$. Voluminöser Niederschlag.

3. ***Santalsäure*** $C_{15}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Santalsäurenitril (s. u.) durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1129). — Dickflüssiges Öl. Kp_9: 192—195°. Kupfersalz und Silbersalz sind unlöslich.

```
H2C—CH——C(CH3)·CH2·CH2·CH:C(CH3)·CO2H
 |   CH2   |
HC————————C·CH3
   \CH/
```

Methylester $C_{16}H_{24}O_2 = C_{14}H_{21} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Santalsäure (s. o.) und Methyljodid (S., B., *B.* **40**, 1130). — Kp_{10}: 160—164°. D^{20}: 1,002. n_D: 1,49097.

Nitril $C_{15}H_{21}N = C_{14}H_{21} \cdot CN$. *B.* Aus Santalaloxim (Bd. VII, S. 344) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (S., B., *B.* **40**, 1129). — Kp_9: 162—166°. D^{20}: 0,990. n_D: 1,5033. α_D: + 14°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali Santalsäure (s. o.).

10. Octyl-phenyl-essigsäure $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_8H_{17}) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{16}H_{23}N = C_6H_5 \cdot CH(C_8H_{17}) \cdot CN$. *B.* Aus 14 g Benzylcyanid, 29 g Octyljodid und 4,8 g trocknem NaOH (ROSSOLYMO, *B.* **22**, 1237). — Dickes, gelbes Öl. Kp: 328°.

11. Carbonsäure $C_{18}H_{28}O_2 = C_{17}H_{27} \cdot CO_2H$.

B. Neben neutralen Produkten und einer Säure $C_{12}H_{20}O_2$ (S. 79) bei 24-stdg. Erhitzen von Cyclohexanon mit der doppelten Menge Kali auf 180—190° (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 101). — Zäher Sirup. Kp_{19}: 230—240°.

12. Carbonsäuren $C_{21}H_{34}O_2$.

1. ***Säure $C_{21}H_{34}O_2$ aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3).*** *B.* Neben neutralen Produkten und einer Säure $C_{14}H_{24}O_2$ (S. 79) beim Erhitzen (24 Stdn.) von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit der doppelten Menge Kali auf 180—190° (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 103). — Kp_{33}: 230—240°. — $AgC_{21}H_{33}O_2$.

2. ***Säure* $C_{21}H_{34}O_2$ *aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4).*** *B.* Neben neutralen Produkten und einer Säure $C_{14}H_{24}O_2$ (S. 79) beim Erhitzen (24 Stdn.) von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit der doppelten Menge Kali auf 180—190° (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 103). — Kp_{20}: 240—250°. — $AgC_{21}H_{33}O_2$.

13. Rübenharzsäure $C_{22}H_{36}O_2$ s. Syst. No. 4777a.

5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

Säuren dieser Reihe bilden sich beim Erhitzen von aromatischen Aldehyden mit den Natriumsalzen von Fettsäuren $Alk\cdot CH_2\cdot CO_2Na$ und Fettsäureanhydriden. Den einfachsten Fall dieser von W. H. PERKIN sen. (*Soc.* **31**, 388) aufgefundenen und daher unter dem Namen „PERKINsche Reaktion" bekannten Synthese bietet die Bildung von Zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ aus Benzaldehyd, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid; die entstehenden Säuren enthalten die Doppelbindung stets in der α.β-Stellung zum Carboxyl. Zur Theorie der PERKINschen Reaktion vgl.: FITTIG, *A.* **195**, 171; **216**, 97, 115; **227**, 48; *B.* **14**, 1824; **16**, 1436; TIEMANN, KRAAZ, *B.* **15**, 2061; CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 187; PERKIN, *Soc.* **49**, 317; SALOMONSON, *R.* **6**, 23; REBUFFAT, *G.* **20**, 158; NEF, *A.* **298**, 309; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 364; *B.* **34**, 918.

1. Carbonsäuren $C_9H_8O_2$.

1. ***β-Phenyl-acrylsäuren, Zimtsäuren*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

Vorbemerkung.

Die VAN'T HOFF-WISLICENUSsche Theorie sieht bei den β-Phenyl-acrylsäuren die Existenz von 2 Stereoisomeren vor. Während die eine β-Phenyl-acrylsäure, die gewöhnliche, bei 133° schmelzende Zimtsäure, schon 1780 von TROMMSDORF beobachtet und von BIZIO 1826 als besondere Säure erkannt wurde (vgl. *Gm.* **3** [1859], 624), wurde eine von ihr verschiedene β-Phenyl-acrylsäure erst 1889 von LIEBERMANN (*B.* **23**, 141), und zwar als Spaltungsprodukt von Nebenalkaloiden des Cocains erhalten. Er betrachtete diese bei 58° schmelzende Säure als die von der Theorie geforderte stereoisomere Form der gewöhnlichen Zimtsäure, schrieb ihr die cis-Konfiguration $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ HO_2C\cdot CH \end{matrix}$ zu und nannte sie Isozimtsäure, während er der gewöhnlichen Zimtsäure die trans-Konfiguration $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ HC\cdot CO_2H \end{matrix}$ zuschrieb (LIE., *B.* **23**, 515; **25**, 91). Bei weiteren Versuchen mit dem gleichen Rohmaterial erhielt LIEBERMANN (*B.* **23**, 2510) neben der bei 58° schmelzenden Säure eine neue β-Phenyl-acrylsäure, die zwar im chemischen Verhalten mit der Isozimtsäure vom Schmelzpunkt 58° übereinstimmte, sich aber im Schmelzpunkt, der bei 68° lag, und in anderen physikalischen Eigenschaften deutlich von ihr unterschied. Sie erhielt den Namen Allozimtsäure. Schließlich berichtete 1895 ERLENMEYER sen. (*A.* **287**, 1) über ein drittes Isomeres der gewöhnlichen Zimtsäure, die bei 42° schmelzende sog. künstliche Isozimtsäure, die er bei der Reduktion der Allo-α-brom-zimtsäure in Alkohol mit Zinkstaub sowie bei der Einw. von Zinkbromid auf Allozimtsäure in Alkohol erhalten hatte.

LIEBERMANN konnte nach seiner Entdeckung der Allozimtsäure seine Isozimtsäure vom Schmelzpunkt 58° aus den Nebenalkaloiden des Cocains nicht wieder gewinnen (*B.* **24**, 1101), und zwar weil sein Laboratorium mit Keimen von Allozimtsäure (F: 68°) infiziert war (BILLMANN, *B.* **42**, 186). Erst 1908 gelang es BILLMANN (*B.* **42**, 182), diese Säure, und zwar durch Umkrystallisieren der bei 68° und der bei 42° schmelzenden Säure aus Petroläther unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln, wieder darzustellen.

Den drei bei 68°, 58° und 42° schmelzenden Säuren wird die cis-Konfiguration zugeschrieben (LIEBERMANN, *B.* **23**, 515; **25**, 92; LIE., SCHOLZ, *B.* **25**, 951; LIE., *B.* **31**, 2095; PAAL, HARTMANN, *B.* **42**, 3932; BILLMANN, *B.* **43** [1910], 573; STOERMER, HEYMANN, *B.* **45** [1912], 3099; **46** [1913], 1249; LIE., *B.* **46**, 214); ihre Existenz wird durch Polymorphie der cis-Zimtsäure erklärt (LIE., *B.* **24**, 1103; **42**, 1036; LIE., TRUCKSÄSS, *B.* **42**, 4659; **43** [1910], 411; BILLMANN, *B.* **42**, 184; **43**, 569; **44** [1911], 3157; DE JONG, *C.* **1919** III, 821; **1922** I, 859 u. a. m.). Danach besteht die Verschiedenheit nur im festen Zustand, während die Schmelzflüsse bezüglich Löslichkeit (J. MEYER, *B.* **44** [1911], 2669; *Z. El. Ch.* **17** [1911], 978) und Lichtrefraktion (STOBBE, REUSS, *B.* **44**, 2735) und die Lösungen bezüglich Lichtabsorption (STOBBE, *B.* **43** [1910], 504) und Leitfähigkeit (BJERRUM, *B.* **43**, 571;

J. MEYER, *Z. El. Ch.* 17, 981) identisch befunden wurden. STOBBE, SCHÖNBURG (*A.* **402** [1913], 187) und STOBBE (*B.* **58** [1925], 2620) bestreiten aber die Identität der Lösungen und der Schmelzflüsse; nach ihnen sind die drei bei 68°, 58° und 42° schmelzenden cis-Zimtsäuren chemisch Isomere, deren chemische Unterschiede allerdings außerordentlich fein sind, während sie gegenüber der gewöhnlichen Zimtsäure bedeutende chemische Abweichungen zeigen. Zur Erklärung ihrer Existenz sind die üblichen Formelbilder der Stereochemie nicht ausreichend. Vgl. auch S. 591.

Ableitung der Existenzmöglichkeit von drei isomeren Säuren $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ durch elektrische Auffassung der Valenz: NELSON, FALK, *C.* **1909** I, 1690.

a) ***trans-Zimtsäure, gewöhnliche Zimtsäure,*** gewöhnlich schlechthin ***Zimtsäure*** genannt $C_9H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ HC \cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. LIEBERMANN, *B.* **23**, 515; **25**, 91; LIEBERMANN, SCHOLZ, *B.* **25**, 951; BRUNI, GORNI, *R. A. L.* [5] **8** I, 463; PAAL, HARTMANN, *B.* **42**, 3931; BILMANN, *B.* **43** [1910], 573. — Zur Frage der Existenz verschiedener Modifikationen der trans-Zimtsäure und über Versuche zur Zerlegung der synthetischen trans-Zimtsäure in raumisomere Komponenten vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 3499, 3891; **39**, 285; ERL. jun., BARKOW, *B.* **39**, 1573; ERL. jun., BARKOW, HERZ, *B.* **40**, 661; ERL. jun., *B.* **42**, 502, 513, 2649, 2655; *Bio. Z.* **34** [1911], 355; **97** [1919], 245; ERL. jun., HILGENDORFF, *B.* **43** [1910], 955, 1076; *Bio. Z.* **35** [1911], 134; MARCKWALD, METH, *B.* **39**, 1176, 1966, 2598; RIIBER, GOLDSCHMIDT, *B.* **43**, 453; DE JONG, *B.* **55** [1922], 468; STOBBE, STEINBERGER, *B.* **55**, 2235; ST., LEHFELDT, *B.* **58** [1925], 2415.

Vorkommen.

Bildet als freie Säure [neben wenig cis-Zimtsäure (LIEBERMANN, *B.* **23**, 155)] wie auch in Form von Estern [Äthylester, γ-Phenyl-propylester, Cinnamylester und Ester des Storesinols] den Hauptbestandteil des orientalischen Storax (aus Liquidambar orientale) (SIMON, *A.* **31**, 265; V. MILLER, *B.* **9**, 274; *A.* **188**, 184; **189**, 353; TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 506), als freie Säure, γ-Phenyl-propylester, Cinnamylester und Ester des Styresinols den Hauptbestandteil des amerikanischen Storax (aus Liquidambar styracifluum L.) (V. MILLER, *Ar.* **220**, 648; TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 532). Gesamtzimtsäuregehalt des orientalischen Storax: 47,3% (TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 531), des amerikanischen Storax: 50,93% (TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 540). In größeren Mengen findet sich ferner Zimtsäure frei sowie an Benzylalkohol, Harzalkohol und Peruviol gebunden im gewöhnlichen Perubalsam (aus Myroxylon Pereirae) (DELAFONTAINE, *J.* **1868**, 567; KRAUT, *B.* **2**, 180; *A.* **152**, 129; TSCHIRCH, TROG, *Ar.* **232**, 91; THOMS, *Ar.* **237**, 271); im Tolubalsam (aus Myroxylon toluiferum) frei und verestert mit Benzylalkohol und mit Harzalkohol (FRÉMY, *A.* **30**, 338; BUSSE, *B.* **9**, 830; TSCHIRCH, OBERLÄNDER, *Ar.* **232**, 567); im Hondurasbalsam (sog. „weißen Perubalsam") (aus einer unbekannten Liquidambar-Art) frei und verestert mit Zimtalkohol, γ-Phenyl-propylalkohol und Harzalkohol (THOMS, BILTZ, *C.* **1904** II, 1047; TSCHIRCH, *C.* **1905** I, 1705; HELLSTRÖM, *Ar.* **243**, 218; TSCHIRCH, WERDMÜLLER, *Ar.* **248** [1910], 420); in der Sumatrabenzoe (aus Styrax Benzoin) als freie Säure, Benzylester, γ-Phenyl-propylester, Cinnamylester sowie an Harzalkohole gebunden (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **119**, 136; DENNER, *P. C. H.* **28**, 527; TSCHIRCH, LÜDY, *Ar.* **231**, 43, 500); als Ester von Lupeol und Harzalkoholen im Harz verschiedener Guttaperchasorten (von Palaquiumarten) (VAN ROMBURGH, *B.* **37**, 3440; SACK, TOLLENS, *B.* **37**, 4109 Anm.; JUNGFLEISCH, LEROUX, *C. r.* **144**, 1435; TSCHIRCH, O. MÜLLER, *Ar.* **243**, 120, 133).

Zimtsäure findet sich mit l-Ecgonin-methylester verestert, in den Cocablättern (Erythroxylon Coca) (LIEBERMANN, *B.* **22**, 2661; HESSE, *A.* **271**, 184).

Zimtsäure findet sich ferner im Harz einiger Aloearten, verestert mit Harzalkoholen (TSCHIRCH, PEDERSEN, *Ar.* **236**, 200; TSCHIRCH, HOFFBAUER, *Ar.* **243**, 418); im gelben Xanthorrhoea-(Acaroid-)Harz von Xanthorrhoea hastilis frei und als Ester (Cinnamylester, vielleicht auch γ-Phenyl-propylester) (BAMBERGER, *M.* **14**, 333; TSCHIRCH, HILDEBRAND, *Ar.* **234**, 704); im Kämpferiaöl (aus Kämpferia Galanga) als Äthylester (VAN ROMBURGH, *Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* **1902**, 621; SCHIMMEL & Co., Bericht April **1903**, S. 38; *C.* **1903** I, 1086); als Methylester in dem äther. Öl aus dem Rhizom von Alpinia malaccensis (VAN ROMBURGH, *Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* **1900**, 445; SCHIMMEL & Co., Bericht April **1899**, S. 52; Ber. April **1901**, S. 9; *C.* **1899** I, 1043; **1901** I, 1006); als α-Amyrin-ester im Antiarharz (aus Antiaris toxicaria) (WINDAUS, WELSCH, *Ar.* **246**, 504); frei im Cassiaöl (aus Cinnamomum Cassia) (SCHIMMEL & Co., Bericht Okt. **1889**, S. 19); frei in sehr geringer Menge im Rasamalaharz (aus Altingia excelsa) (TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 541); in sehr geringer Menge frei, sowie an Benzyl-

alkohol gebunden im Quino-Quio-Balsam (aus Myroxylon Balsamum Harms var. punctatum (HARTWICH, JAMA, *C.* **1909** II, 2017); frei in dem Balsam aus Myrospermum frutescens (STIEREN, *Bot. Jahresber.* **1885** I, 64; vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 328); im Wartara-Öl (aus Xanthoxylum acanthopodium) als Methylester (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1901**, S. 62; *C.* **1901** I, 1008; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **2**, 652); in den Blättern von Enkianthus japonicus (EIJKMAN, *R.* **5**, 297); in der Karité-Gutta (aus dem Milchsaft der Rinde von Butyrospermum Parkii) in Form von Estern (FEUDLER, *Notizbl. d. Kgl. botan. Gartens u. Museums Berlin* **1906**, 213; vgl. FRANK, MARCKWALD, *Gummi-Ztg.* **19**, 167; *C.* **1905** I, 186); in den Blättern und Blüten von Scutellaria altissima (GOLDSCHMIEDT, *M.* **22**, 696); frei im Kraut von Scrophularia nodosa (KOCH, *Ar.* **233**, 81); in den Blättern und Zweigen von Globularia Alypum frei und als Kalium- und Natriumsalz (HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN, *A. ch.* [5] **28**, 67; WUNDERLICH, *Ar.* **246**, 258; vgl. indessen TIEMANN, *Ar.* **241**, 291); frei in den Blättern und Zweigen von Globularia vulgaris (HE., SCHL., *A. ch.* [5] **28**, 79).

Bildung.

B. Durch 10—20-stdg. Erhitzen von Benzalchlorid oder Benzalbromid mit wasserfreiem Alkaliacetat im Autoklaven auf 180—200° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 17467, 18232; *Frdl.* **1**, 26, 28). In geringer Menge beim Erhitzen von Benzaldehyd und Eisessig in Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff oder Chlorzink im geschlossenen Rohr auf 110° bis 120° (SCHIFF, *B.* **3**, 412). Durch 8—12-stdg. Kochen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *Soc.* **31**, 389; *J.* **1877**, 789; TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 68), rascher durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° (PERKIN, *Soc.* **31**, 389; *J.* **1877**, 789) oder auch nur auf 145° (FITTIG, SLOCUM, *A.* **227**, 59). Zur Theorie der PERKINschen Zimtsäuresynthese vgl. Bd. VII, S. 190. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 120—130° (BERTAGNINI, *A.* **100**, 126) oder mit Acetylchlorid und Natriumacetat am Rückflußkühler auf 160° (EDELEANU, BUDISTHEANU, *Bl.* [3] **3**, 192). Bei 10-stdg. Erhitzen von Benzaldiacetat mit Eisessig und Natriumacetat auf 160—180° (NEF, *A.* **298**, 309). Zimtsäureäthylester entsteht, wenn man in überschüssigen reinen eisgekühlten Essigester, in welchem sich 1 At.-Gew. Natrium in Drahtform befindet, allmählich 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd einfließen läßt (CLAISEN, *B.* **23**, 977; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 53671; *Frdl.* **2**, 15; MICHAEL, *B.* **33**, 3765; **38**, 2523, 4137; STOERMER, KIPPE, *B.* **38**, 1953, 3032); man verseift den Ester mit alkoh. Natron (MI., *B.* **33**, 3765). Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat auf 180° wird Zimtsäure, neben etwas α-Äthyl-zimtsäure (F: 104°) (S. 623) gebildet; je niedriger die Temperatur bei dieser Reaktion ist, um so mehr α-Äthyl-zimtsäure bildet sich, und bei 100° entsteht überhaupt keine Zimtsäure mehr (FITTIG, *B.* **16**, 1437; FITTIG, SLOCUM, *A.* **227**, 55; vgl. PERKIN, *Soc.* **31**, 390). Zimtsäure entsteht reichlich auch beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumisobutyrat auf 160—170° (PERKIN, *Soc.* **49**, 321) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumisovalerianat (PERKIN, *Soc.* **31**, 390; *J.* **1877**, 789). Durch Erhitzen von Benzaldehyd und Malonsäure im geschlossenen Rohr auf 130° (MICHAEL, *Am.* **5**, 205). Aus Benzaldehyd, malonsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur oder aus Benzaldehyd, malonsaurem Natrium und Eisessig bei 100° (FITTIG, *B.* **16**, 1436). Aus Benzaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von NH_3 oder Aminen (z. B. Anilin, p-Toluidin, Piperidin usw.) beim Erwärmen; an Stelle von Benzaldehyd und Amin können die Benzalverbindungen gewisser aromatischer Amine sowie Hydrobenzamid verwendet werden (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2602; D. R. P. 97735, 164296; *C.* **1898** II, 695; **1905** II, 1702). Durch Einw. von Magnesium in Äther auf ω-Brom-styrol und Behandlung der Magnesiumverbindung mit CO_2 (TIFFENEAU, *C. r.* **135**, 1347).

Aus α-Brom-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ (F: 130—131°) bei Einw. von Zinkstaub in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **28**, 135; ERLENMEYER sen., *A.* **287**, 12) oder von Zink und Eisessig unter Zusatz von etwas Platinchloridlösung (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 357). Aus Allo-α-brom-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ (F: 120°) durch Einw. von Zinkstaub und Alkohol bei 100° (MI., *B.* **34**, 3652). Aus β-Brom-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$ (F: 133° bis 134°) mit Zinkstaub in siedendem Alkohol (MI., *B.* **34**, 3659). Aus Allo-β-brom-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$ (F: 159—160°) mit Zink-Kupfer-Legierung in siedendem 96%igem Alkohol oder mit Magnesium ohne Zufuhr von Wärme (MI., *B.* **34**, 3652). Durch 2—3-stdg. Einw. von Aluminiumamalgam auf Zimtsäure-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1585a) in wäßr. Lösung (MOORE, *B.* **33**, 2014). Durch Reduktion von Phenylpropiolsäure mit Eisessig und Zinkstaub in der Wärme (ARONSTEIN, HOLLEMAN, *B.* **22**, 1181). Aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) beim Erhitzen auf ca. 180° (GLASER, *A.* **147**, 88), beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (ERLENMEYER sen., *B.* **13**, 304), beim Kochen mit verd. Salzsäure (BIILMANN, *B.* **43** [1910], 577), beim Kochen mit Barytwasser (FITTIG, KAST, *A.* **206**, 27), durch Einw. von Phosgen auf die Lösung in Pyridin (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3643). Aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester beim Erhitzen mit 20%iger Kalilauge (ANDRIJEWSKI, Ж.

40, 1637). Beim Erhitzen von β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-amid mit verd. Salzsäure (FITTIG, POSEN, *A*. **195**, 145; GABRIEL, ESCHENBACH, *B*. **30**, 1129). Neben β-Oxy-β-phenyl-propionsäure beim Behandeln von α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure mit Zink und Alkohol (ERLENMEYER jun., HILGENDOFFF, *Bio. Z*. **35** [1911], 140). Aus Zimtalkohol durch Oxydation mit Chromsäure (WOLFF, *A*. **75**, 304) sowie beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Kalilauge (WO.). Aus Zimtaldehyd durch Oxydation an der Luft (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch*. [2] **57**, 308; *A*. **12**, 25; **14**, 52; MULDER, *A*. **34**, 171). Aus Benzalaceton (Bd. VII, S. 364) bei gelindem Erwärmen mit verd. Lösungen von unterchlorigsaurem oder unterbromigsaurem Alkali auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 21162; *Frdl*. **1**, 28). Beim Erhitzen von Benzalmalonsäure auf ca. 195° (CLAISEN, CRISMER, *A*. **218**, 136), neben wenig Allozimtsäure (LIEBERMANN, *B*. **26**, 1572). Aus benzalmalonsaurem Chinolin oder Pyridin bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, *B*. **39**, 3067 Anm. 1). Benzalcyanessigsäure (Syst. No. 987) zerfällt in der Hitze in CO_2 und Zimtsäurenitril; man verseift das Nitril durch Kochen mit Kalilauge (FIQUET, *Bl*. [3] 7, 12; *A. ch*. [6] **29**, 463). Bei der Destillation von β-Truxinsäure („δ-Isatropasäure") (Syst. No. 994), von α-Truxillsäure („γ-Isatropasäure") (Syst. No. 994) oder von γ-Truxillsäure („ε-Isatropasäure") (Syst. No. 994) (LIEBERMANN, *B*. **22**, 124, 127). Bei langsamer Destillation von Fumarsäure-diphenylester (Bd. VI, S. 156) entsteht Zimtsäurephenylester; man verseift ihn mit alkoh. Kali (ANSCHÜTZ, *B*. **18**, 1948). Zimtsäureäthylester entsteht bei der Destillation des Kupfersalzes des 4.5-Dioxo-2-phenyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-äthylesters (Syst. No. 2620) (WISLICENUS, JENSEN, *B*. **25**, 3449; WI., *B*. **26**, 2144).

Zimtsäure entsteht auch bei der Spaltung von Glykosiden des chinesischen Rhabarbers (Syst. No. 4776) mit verd. Schwefelsäure (TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar*. **240**, 596; GILSON, *C. r*. **136**, 385). Bei der Oxydation von Rottlerin $C_{33}H_{30}O_9$ (Syst. No. 4865) in alkal. Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd bei 75° (HERRMANN, *Ar*. **245**, 576). Zimtsäure entsteht (vermutlich durch Umwandlung von Phenylalanin), wenn man Eieralbumin, Bluteiweiß, Hornsubstanz (DUCCESCHI, *B. Ph. P*. 1, 342) sowie Leim oder Casein (SPIRO, *B. Ph. P*. 1, 348) durch Kochen mit konz. Salzsäure hydrolysiert, die salzsaure Hydrolysierungsflüssigkeit mit $NaNO_2$ versetzt und die gebildeten chlorhaltigen Produkte mit alkoh. Alkali behandelt.

Bildung aus der stereoisomeren cis-Zimtsäure s. S. 593.

Darstellung.

Man filtriert rohen orientalischen Storax im Dampfbade durch ein Tuch und läßt je 600 g des filtrierten Storax mit 67 g NaOH und 1,5 Liter Wasser 2 Tage stehen; dann gießt man die wäßr. Schicht ab und sättigt sie mit CO_2, wodurch Storesin gefällt wird; aus dem Filtrat davon schlägt man durch Salzsäure die Zimtsäure nieder; auf diese Weise erhält man nur die freie Zimtsäure des Storax (v. MILLER, *A*. **188**, 196); den vom Natron nicht gelösten Rückstand verseift man durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge (auf 1,5 kg Storax 2 Liter Natronlauge von 24° Bé), solange noch ölige Tropfen (von Styron usw.) übergehen; man gießt hierauf die Natronlösung ab und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus; die vereinigten wäßr. Lösungen werden dann durch Eindampfen konzentriert und mit Salzsäure gefällt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A*. **163**, 123); zur Befreiung der gefällten Zimtsäure vom beigemengten Harze krystallisiert man sie aus kochendem Ligroin (Kp: 105—130°) um (RUDNEW, *A*. **173**, 10). — 20 g Benzaldehyd, 30 g Essigsäureanhydrid, beide frisch destilliert, und 10 g pulverisiertes, wasserfreies Natriumacetat werden 8 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt. Aus dem mit Wasser versetzten Reaktionsgemisch destilliert man den unveränderten Benzaldehyd mit Wasserdampf ab. Die rückständige Lösung wird mit Tierkohle gekocht; nach dem Filtrieren scheidet sich beim Erkalten die Zimtsäure in Blättern ab (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 293). Man löst 33 kg calcinierte Soda in 50 kg Wasser, gibt 14,6 kg Benzalaceton hinzu und erwärmt auf 45°. Zu dem Gemisch läßt man eine Aufschlämmung von 44 kg Chlorkalk in 50 kg Wasser fließen und steigert unter Rühren die Temperatur auf 60°. Wenn nach ca. 20 Minuten das gebildete Chloroform abdestilliert ist, filtriert man die Lösung und fällt mit 10%iger Schwefelsäure die Zimtsäure aus (HESSE in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 613).

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle. Monoklin prismatisch (SCHABUS, *J*. **1850**, 392; RIIBER, GOLDSCHMIDT, *B*. **43** [1910], 454; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **4**, 615). Zimtsäure existiert in 2 Formen; aus dem Schmelzfluß entsteht beim Erstarren zunächst eine nadelförmige metastabile Form, welche sich dann spontan in die blätterförmige stabile umwandelt; auch aus Alkohol sind beide Formen zu erhalten (LEHMANN, *Z. Kr*. **10**, 329). Vgl. hierzu auch die S. 573 angeführten Literaturstellen. Zimtsäure schmilzt bei 133° (KRAUT, *A*. **133**, 93; **147**, 112; WEGER, *A*. **221**, 73). Kp: 300° (korr.) (WEG.). Sublimiert im Vakuum des Kathodenlichtes bei 108° (LIEBERMANN,

RIIBER, *B.* **33**, 2402). D (fest): 1,245 (KOPP, *A.* **60**, 269); D_4 (fest): 1,2475 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612); D_0^{133}: 1,0565; D_0^{300}: 0,90974 (WEG.). Ausdehnung: WEG. Zimtsäure löst sich in 3500 Tln. Wasser von 17° (KR., *A.* **133**, 94). 1 Liter gesättigter wäßr. Lösung enthält bei 18° 0,420 g, bei 25° 0,546 g, bei 35° 0,780 g, bei 45° 1,091 g (J. MEYER, *Z. El. Ch.* **17** [1911], 978). 1 Liter Wasser löst bei 25° 0,00331 Gramm-Mol. Säure (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 394). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: J. ME., *Z. El. Ch.* **17** [1911], 978. Löslich in 4,2 Tln. absol. Alkohol von 20° (MITSCHERLICH, *J. pr.* [1] **22**, 194). 1 Tl. Zimtsäure löst sich bei 15° in 16,8 Tln. Chloroform und in 109,6 Tln. CS_2 (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 26). Sehr leicht löslich in Äther (HERZOG; vgl. *Gm.* **3** [1859], 634). 100 Tle. kalter Petroläther (Kp: 60—70°) lösen 0,095 Tle. Säure (LIEBERMANN, *B.* **23**, 144). Zeigt im Gemische mit α-Anisalpropionsäure liquokrystalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1968). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 660; in Hydrozimtsäure: BRUNI, GORNI, *R. A. L.* [5] **8** I, 462. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. Molekular-Refraktion und -Dispersion in Alkohol und Benzylalkohol: BRÜHL, *B.* **29**, 2907. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in wäßr. und alkoh. Lösung: BALY, SCHAEFER, *Soc.* **93**, 1812; STOBBE, *B.* **43** [1910], 507, sowie in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat und von Chlorwasserstoff (BA., SCH.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1043,5 Cal. (RIIBER, SCHETELIG, *Ph. Ch.* **48**, 350), 1042,25 Cal. (OSSIPOW, *A. ch.* [6] **20**, 378, 389), 1041,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 136), 1040,1 Cal. (ROTH, *Z. El. Ch.* **18** [1912], 99), bei konstantem Druck: 1044,1 Cal. (RII., SCH.), 1042,79 Cal. (OSS.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}5\times10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 276), $3{,}82\times10^{-5}$, bei 50°: $3{,}92\times10^{-5}$, bei 99°: $3{,}21\times10^{-5}$ (SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 517). Zur elektrischen Leitfähigkeit in Wasser s. auch: WHITES, JONES, *Am.* **42**, 533; BUBE, *B.* **42**, 2669. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 1421, in Pyridin: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 229. Zimtsäure bindet bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol NH_3 (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009).

Chemisches Verhalten.

Zimtsäure geht in festem Zustand durch längeres Belichten in α-Truxillsäure (F: 274°) (Syst. No. 994) über (RIIBER, *B.* **35**, 2415 Anm., 2908 [1])). In Alkohol, Äther- und Acetonlösung findet diese Polymerisierung nicht statt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 4266; *G.* **34** II, 142). Beim Belichten der alkoh. Lösung entsteht Zimtsäureäthylester (CI., SI., *B.* **35**, 4128). Zimtsäure wird bei längerer Bestrahlung in Benzollösung mit der Uviol-Quecksilberlampe zu etwa 25—30% in cis-Zimtsäure umgewandelt, die in der bei 58° schmelzenden Form erhalten wurde (STOERMER, *B.* **42**, 4869). Zimtsäure destilliert bei raschem Erhitzen größtenteils unzersetzt; bei längerem Erhitzen zerfällt sie in CO_2, Styrol (HOWARD, *Soc.* **13**, 136; *J.* **1860**, 303) und etwas Stilben (ERLENMEYER jun., *A.* **372** [1910], 249; STOBBE, *A.* **372**, 250; LIEBERMANN, *B.* **43** [1910], 1543). Gibt bei 4-stdg. Erhitzen auf 350° im Druckrohr ein Gemenge von Styrol und Metastyrol (FREUNDLER, *C. r.* **124**, 1159). Spaltung der Zimtsäure durch Schimmelpilze s. S. 579. Zimtsäure gibt bei der Oxydation mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. $KMnO_4$ in sehr verd. Lösung unter Kühlung in Gegenwart von Soda oder Natron β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° (Syst. No. 1107) (FITTIG, RUER, *A.* **268**, 4, 27). Beim Eintragen von verd. $KMnO_4$-Lösung in eine siedende Lösung von freier Zimtsäure, wie auch in Gegenwart von Soda oder freiem Alkali entsteht Benzaldehyd (MICHAEL, GARNER, *Am.* **35**, 265). Auch bei der Oxydation von Zimtsäure mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure bildet sich Benzaldehyd (SIMON, *A.* **31**, 271). Von Bleidioxyd in Gegenwart von Wasser (STENHOUSE, *J. pr.* [1] **26**, 137) oder von Salpetersäure (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **57**, 316; *A.* 14, 59; SI., *A.* **31**, 266, 271) wird Zimtsäure zunächst in Benzaldehyd und dann in Benzoesäure übergeführt. Einw. von konz. Salpetersäure auf Zimtsäure s. S. 578. Zimtsäure wird in Gegenwart von Wasser von Ozon sehr langsam zu Benzaldehyd und Glyoxylsäure oxydiert (HARRIES, *B.* **36**, 1936). Zimtsäure liefert beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Zinkstaub auf 350—400° neben CO_2, Wasserstoff und Wasser eine große Anzahl von Benzol-Kohlenwasserstoffen vom Benzol bis zum Tolan (HÉBERT, *Bl.* [4] **5**, 15). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Wasserstoff unter 106 Atmosphären Druck auf 300° in Gegenwart von Ni_2O_3 β-Cyclohexyl-propionsäure (S. 22), in Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxyd Hydrozimtsäure (IPATJEW, *B.* **42**, 2097). Auch durch Behandlung des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium erhält man Hydrozimtsäure (PAAL, GERUM, *B.* **41**, 2277), desgleichen durch Schütteln von Zimtsäure in alkoh. Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre mit Platinschwarz (VAVON, *C. r.* **149**, 999). Kinetik der Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr und kolloidalem Platin: FOKIN,

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen: DE JONG, *C.* **1919** III, 1000; *B.* **55**, 467; **56**, 1432; STOERMER, LAAGE, *B.* **54**, 79; STOBBE, STEINBERGER, *B.* **55**, 2225.

Ж. 40, 276; *C.* **1908** II, 1995; *Z. Ang.* **22** [1910], 1500. Beim Behandeln von Zimtsäure mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Hydrozimtsäure (ALEXEJEW, ERLENMEYER sen., *A.* **137**, 327); ebenso beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 100° (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1680). Auch durch längeres Kochen mit einer Lösung von Natriumisoamylat in Isoamylalkohol wird Zimtsäure zu Hydrozimtsäure reduziert (DIELS, RHODIUS, *B.* **42**, 1075). Bei der elektrolytischen Reduktion von Zimtsäure in zur Hälfte mit Soda neutralisierter Lösung mit Quecksilberkathode (MARIE, *C. r.* **136**, 1332) oder in mineralsaurer Lösung mit Bleikathode (METTLER, *B.* **39**, 2942) entsteht Hydrozimtsäure. Durch Einw. von Chlor auf die heiße wäßr. Lösung von Zimtsäure oder durch Behandlung von Zimtsäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhält man ω-Chlorstyrol (Bd. V, S. 476) (STENHOUSE, *A.* **55**, 4; **57**, 79; vgl. ERLENMEYER sen., *Z.* **1864**, 547, 552; GLASER, *A.* **147**, 81). Läßt man Chlor auf Zimtsäure in Schwefelkohlenstoff (vgl. ERL. sen., *B.* **14**, 1867) oder in Tetrachlorkohlenstoff in direktem Sonnenlicht einwirken, so erhält man hauptsächlich Zimtsäuredichlorid (F: 168°) (LIEBERMANN, FINKENBEINER, *B.* **28**, 2235); bei Lichtabschluß und sorgfältiger Kühlung entsteht in Tetrachlorkohlenstoff hauptsächlich Allozimtsäuredichlorid (F: 86°), daneben wenig Zimtsäuredichlorid (LIE., FIN.). Es sind die violetten Lichtstrahlen, deren Ausschluß die Bildung von Allozimtsäuredichlorid begünstigt (MICHAEL, SMITH, *Am.* **39**, 22). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung äquimolekularer Mengen Zimtsäure und Soda bei 3—4° (GLASER, *A.* **147**, 79) oder besser bei Behandlung von Kaliumcinnamatlösung mit einer mit Chlor gesättigten Sodalösung bei 3—4° (ERL. sen., LIPP, *A.* **219**, 185) bildet sich α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) neben etwas ω-Chlor-styrol. Durch Destillation von Zimtsäure mit gesättigter Chlorkalklösung erhält man neben anderen Produkten ω-Chlor-styrol (Bd. V, S. 476) (STENHOUSE, *A.* **55**, 3; **57**, 79; vgl. ERLENMEYER sen., *Z.* **1864**, 547, 552; GLASER, *A.* **147**, 81). Durch Einw. von Bromdampf auf Zimtsäure in der Kälte im Exsiccator entsteht Zimtsäuredibromid (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 669); bei der Addition von Brom an Zimtsäure in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* **195**, 140) oder in Äther (MICHAEL, *J. pr.* [2] **52**, 292) entsteht Zimtsäuredibromid, bei Lichtabschluß in CS_2 daneben auch etwas Allozimtsäuredibromid (MICH., *B.* **34**, 3664; vgl. indessen SUD., TH.). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform und in CCl_4 und Beschleunigung der Reaktion durch Gegenwart von Jod: HERZ, MYLIUS, *B.* **39**, 3816. Beim Eintragen von Brom in eine erwärmte wäßr. Lösung von zimtsauren Alkalien bildet sich ω-Brom-styrol (Bd. V, S. 477) (GLASER, *A.* **154**, 169). Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Zimtsäure in Sodalösung bei höchstens 4° entsteht α-Brom-β-oxy-β-phenylpropionsäure (Syst. No. 1073) (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 11). Behandelt man Zimtsäure sukzessive mit unterbromiger Säure und mit Kalilauge, so erhält man Phenylglycidsäure $C_6H_5 \cdot HC\overset{}{—}CH \cdot CO_2H$ (über beide C: >O<) (Syst. No. 2576) (ERDMANN, D. R. P. 107228; *C.* **1900** I, 887; DIECKMANN, *B.* **43** [1910], 1035). Läßt man auf Zimtsäure, gelöst in Pyridin, die gleichmolekulare Menge Jod, gelöst in Alkohol, einwirken, so entsteht das Pyridinsalz der α-Jodzimtsäure $C_6H_5 \cdot CH{:}CI \cdot CO_2H$ (F: 160—162°), aus dem man durch Kochen mit 2%iger Natronlauge und Zersetzen des Filtrats mit schwefliger Säure die α-Jod-zimtsäure erhält (ORTOLEVA, *G.* **29** I, 504, 506; vgl. JAMES, *Soc.* **103** [1913], 1370; BOUGAULT, *C. r.* **163** [1916], 365; *Bl.* [4] **21** [1917], 246). Mit einer wäßr. Lösung von Chlorbromsalzsäure (ClBr + HCl) liefert Zimtsäure bei 48° ω-Brom-styrol, α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure und β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionsäure (ERL. sen., *A.* **289**, 284). Trägt man die heiße wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumcinnamat in eine 70° warme 5%ige wäßr. Lösung von 1,5 Mol.-Gew. Chlorjodsalzsäure (ClI + HCl) ein, so erhält man α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) (ERL. sen., ROSENHEK, *B.* **19**, 2464; ERL. sen., *A.* **289**, 276). Mit einer äther. Lösung von ClI + HCl entsteht aus Zimtsäure β-Chlor-α-jod-β-phenyl-propionsäure (ERL. sen., *A.* **289**, 269). Jodzahl der Zimtsäure: INGLE, *C.* **1904** II, 507. Mit bei 0° gesättigter Salzsäure entsteht aus Zimtsäure bei 3—4-tägiger Einw. eine geringe Menge von β-Chlor-β-phenylpropionsäure (LIEBERMANN, *B.* **23**, 152). Beim Erhitzen von Zimtsäure mit Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 150—240° entsteht α.γ-Diphenyl-α-butylen („flüssiges Distyrol") (Bd. V, S. 647) (ERL. sen., *A.* **135**, 122). Mit rauchender Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure verbindet sich Zimtsäure in der Kälte zu β-Brom- resp. β-Jod-β-phenyl-propionsäure (FITTIG, BINDER, *A.* **195**, 132). Bei längerem Kochen von Zimtsäure mit einer Lösung von Kaliumsulfit entsteht das Dikaliumsalz der Hydrozimtsäure-α oder β-sulfonsäure (Syst. No. 1585a) (VALET, *A.* **154**, 63). Das Dinatriumsalz dieser Säure bildet sich beim Kochen von Zimtsäure mit Natriumdisulfit (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1079). Beim Erhitzen von Zimtsäure mit Schwefel auf 240° entstehen H_2S, CO_2, 2.4-Diphenyl-thiophen und 2.5-Diphenyl-thiophen (Syst. No. 2372) (BAUMANN, FROMM, *B.* **28**, 891). Beim Kochen mit ca. 50%iger Schwefelsäure zerfällt Zimtsäure in CO_2, „flüssiges Distyrol" (Bd. V, S. 647) und Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$ (S. 703) (FITTIG, ERDMANN, *A.* **216**, 179). Beim Auflösen von Zimtsäure in 96%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht das Additionsprodukt $2\,C_9H_8O_2 + 3\,H_2SO_4$; manchmal erhält man auch — unter nicht festgestellten

Bedingungen — die Verbindung $C_9H_8O_2 + H_2SO_4$ (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 213). Zimtsäure zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter CO_2-Entwicklung (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). Verreibt man Zimtsäure unter Eiskühlung mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3), so erhält man nur Spuren von Truxon $C_{18}H_{12}O_2$ (s. bei α-Truxillsäure, Syst. No. 994) (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2096). Aus Zimtsäure und rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei gewöhnlicher Temperatur entsteht vorwiegend Zimtsäure-sulfonsäure-(4) neben Zimtsäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1585 a) (RUDNEW, *A.* **173**, 10; vgl. MOORE, *Am. Soc.* **25**, 622; Mo., THOMAS, *Am. Soc.* **44** [1922], 367). Bei der Einw. nitroser Gase (aus As_2O_3 + Salpetersäure) auf Zimtsäure in Gegenwart von Äther unter Kühlung oder beim Destillieren von Zimtsäure und Natriumnitritlösung mit Wasserdampf entsteht ω-Nitro-styrol (Bd. V, S. 479) (ERDMANN, *B.* **24**, 2772). Beim Einleiten von NO_2 in eine Lösung von Zimtsäure in Benzol entsteht Zimtsäuredinitrür $C_9H_8O_6N_2$ (S. 580) (GABRIEL, *B.* **18**, 2438). Durch Einw. von höchst konz. Salpetersäure auf Zimtsäure entsteht ein Gemisch von 2-Nitro- und 4-Nitro-zimtsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 126). Oxydation von Zimtsäure mit Salpetersäure s. S. 576. Durch Erhitzen von Zimtsäure mit konz. wäßr. Ammoniak auf 150° erhält man Zimtsäureamid (POSNER, *B.* **38**, 2320). Zimtsäure gibt bei 1-stdg. Kochen mit alkoh. Hydroxylaminlösung β-Hydroxylamino-β-phenyl-propionsäure, bei mehrstündigem Kochen mit überschüssiger Hydroxylaminlösung β-Amino-β-phenyl-propionsäure (POSNER, *B.* **36**, 4308; **38**, 2316). Zimtsäure gibt mit Quecksilbersulfat, -acetat oder -oxyd kein Quecksilbersubstitutionsprodukt (BIILMANN, *B.* **35**, 2576). Zimtsäure zerfällt beim Schmelzen mit Natron hauptsächlich in CO_2 und Benzol (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1257), beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Benzoesäure (CHIOZZA, *A.* **86**, 264; KRAUT, *A.* **147**, 113). Bei der Destillation von zimtsaurem Calcium erhält man Styrol (HOWARD, *Soc.* **13**, 138; *J.* **1860**, 304) neben Stilben (ERLENMEYER jun., *A.* **372** [1910], 249; STOBBE, *A.* **372**, 250; LIEBERMANN, *B.* **43** [1910], 1543). Bei der Destillation von Zimtsäure mit überschüssigem Kalk entstehen Styrol, Benzol und andere Produkte (SIMON, *A.* **31**, 271; HÉBERT, *Bl.* [4] **5**, 17).

Zimtsäure kondensiert sich mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von β.β-Diphenyl-propionsäure (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). Beim gelinden Erwärmen von Zimtsäure mit Benzol und konz. Schwefelsäure entstehen β.β-Diphenyl-propionsäure, β.β'-Phenylen-bis-[β-phenyl-propionsäure] (Syst. No. 997) und 3-Phenyl-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 483) (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **25**, 960, 2124). Geschwindigkeit der Veresterung der Zimtsäure mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91; SU., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1845; SU., THOMAS, *Soc.* **91**, 1034; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 8; mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KAILAN, *M.* **28**, 1137; Go. Erhitzt man Zimtsäure mit Äthylmercaptan in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig im Druckrohr auf 100°, so entsteht β-Äthylthio-β-phenyl-propionsäure, die bei der Oxydation mit Permanganat β-Äthylsulfon-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) liefert (POSNER, *B.* **40**, 4792). Durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf Zimtsäure und Phenol in Chloroform erhält man Zimtsäurephenylester (BAKUNIN, *G.* **30** II, 357). Zimtsäure gibt mit Phenol in Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4) $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ O\text{———}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2467) (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **24**, 2586). Liefert mit Thiophenol in Gegenwart von chlorwasserstoffhaltigem Eisessig bei 100° im Druckrohr β-Phenylthio-β-phenyl-propionsäure, die bei der Oxydation mit Permanganat β-Phenylsulfon-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) liefert (POSNER, *B.* **40**, 4791). Zimtsäure gibt, mit o-Kresol und $ZnCl_2$ auf 180—200° erhitzt, [4-Oxy-3-methyl-phenyl]-styryl-keton (Bd. VIII, S. 195) (NEURATH, *M.* **27**, 1148). Zimtsäure reagiert mit m-Kresol in Toluol bei Gegenwart von $POCl_3$ unter Bildung von Zimtsäure-m-tolylester (KALLE & Co., D. R. P. 99567; *C.* **1899** I, 461). Bei Einw. von Zimtsäure auf Resorcin in Eisessiglösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht das 7-Oxy-4-phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2514) (LIE., HA., *B.* **25**, 958; vgl. *B.* **24**, 2585). Erhitzt man 30 g Zimtsäure mit 20 g Resorcin und 20 g $ZnCl_2$ kurze Zeit auf 140—150°, so erhält man [2.4-Dioxy-phenyl]-styryl-keton (Bd. VIII, S. 333) (BARGELLINI, MARANTONIO, *R. A. L.* [5] **17** II, 124; *G.* **38** II, 520).

$$HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ O\text{———}CO\end{matrix}$$

Durch Erhitzen von 15 g Zimtsäure mit 22 g Resorcin und 5 g $ZnCl_2$ auf 170—180° gewinnt man Resorcincinnamylein $C_{21}H_{18}O_5$ (S. 580) (G. COHN, *J. pr.* [2] **48**, 406). Durch Erwärmen von Zimtsäure mit Hydrochinon in Eisessig bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhält man 6-Oxy-4-phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4) (LIE., HA., *B.* **25**, 958). Zimtsäure gibt in konz. Schwefelsäure mit N-Oxymethyl-chloracetamid (Bd. II, S. 200) bei höchstens 50° 3- und 4-Chloracetamino-methyl-zimtsäure $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1906) (EINHORN, GÖTTLER, *B.* **42**, 4837, 4840). Einw. von Kohlenoxyd und Natriumäthylat auf zimtsaures Natrium: SCHRÖDER, *A.* **221**, 50. Zimtsäure gibt mit Benzaldehyd im Sonnenlicht β.γ-Diphenyl-

a.δ-dibenzoyl-butan (Bd. VII, S. 842) (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 388). Beim Erhitzen von zimtsaurem Calcium mit Calciumformiat entsteht Zimtaldehyd (PIRIA, *A.* **100**, 105; *J.* **1856**, 431). Bei der trocknen Destillation äquimolekularer Mengen von zimtsaurem Calcium und Calciumacetat erhält man neben anderen Produkten Benzalaceton (Bd. VII, S. 364) (ENGLER, LEIST, *B.* **6**, 254; CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2463). Beim Kochen von Zimtsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht Zimtsäureanhydrid neben Essigsäure-zimtsäure-anhydrid (LIEBERMANN, *B.* **21**, 3373; AUTENRIETH, *B.* **34**, 186). Zimtsaures Natrium reagiert mit Acetylchlorid unter Bildung von Essigsäure-zimtsäure-anhydrid (GERHARDT, *A.* **87**, 81). Mit Dichloressigsäure bildet Zimtsäure ein Additionsprodukt $C_9H_8O_2 + C_2H_2O_2Cl_2$, mit Trichloressigsäure ein Additionsprodukt $2\,C_9H_8O_2 + C_2HO_2Cl_3$ (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 353). Läßt man Chlorameisensäure-äthylester auf Zimtsäure in Gegenwart tert. Basen wie Pyridin einwirken, so bildet sich Äthylkohlensäure-zimtsäure-anhydrid $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (KNOLL & Co., D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347). Durch Erhitzen von Zimtsäure mit Harnstoff auf 240—250° erhält man die Verbindung $OC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\text{———}CO}{NH\cdot CH(C_6H_5)}}{>}CH_2$ (Syst. No. 3591) (E. FISCHER, ROEDER, *B.* **34**, 3762). Beim Erhitzen von Zimtsäure mit Bleirhodanid auf 190° resultiert Zimtsäurenitril (KRÜSS, *B.* **17**, 1768). Erwärmt man äquimolekulare Mengen Zimtsäure und m-Oxy-benzoesäure mit überschüssiger konz. Schwefelsäure und etwas rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so bildet sich Anthracumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2485) (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3141). Analog verläuft die Reaktion mit 3.5-Dioxy-benzoesäure (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3142) und mit Gallussäure (JACOBSEN, JULIUS, *B.* **20**, 2588; JA., D. R. P. 40375; *Frdl.* **1**, 569; vgl. v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 3140, 3143). Zimtsäure liefert mit Benzolsulfinsäure bei mehrtägigem Kochen mit Wasser β-Phenylsulfon-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 174); ähnlich erhält man mit p-Toluolsulfinsäure β-p-Tolylsulfon-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) (Ko., REI., *Am.* **31**, 171). Beim Erwärmen von Zimtsäure mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin oder Diäthylanilin auf dem Wasserbade bildet sich Zimtsäurechlorid (ULLMANN, NADAI, *B.* **41**, 1871). Geschwindigkeit der Amidbildung aus Zimtsäure und Dimethylamin bei 212°: MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 110; *C.* **1903** I, 1121. Allylsenföl liefert mit Zimtsäure bei 120—125° Zimtsäure-allylamid (KAY, *B.* **26**, 2850). Bei längerem Erhitzen von Zimtsäure mit Diphenylamin und Zinkchlorid auf 240—250° bildet sich neben anderen Produkten etwas 9-Phenyl-acridin (Syst. No. 3092) (BERNTHSEN, *B.* **20**, 1552). Zimtsäure bildet mit Phenylisocyanat ein leicht zersetzliches festes Additionsprodukt (DIECKMANN, BREEST, *B.* **39**, 3055). Zimtsäure gibt beim Erwärmen mit Tannin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid ein amorphes Kondensationsprodukt (Gemenge von „Mono"- und „Diacetyltanninzimtsäure") (Höchster Farbw., D. R. P. 173729; *C.* **1906** II, 1296). Darst. eines Kondensationsproduktes aus Zimtsäure, Tannin und Guajacol: NISSEL, D. R. P. 133299; *Frdl.* **6**, 1111.

CO, HC, O, C, CO

Physiologisches Verhalten.

Zimtsäure erscheint nach Verabreichung an Menschen im Harn als Hippursäure (ERDMANN, MARCHAND, *A.* **44**, 344; vgl. KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 160). Nach subcutaner Injektion von zimtsaurem Ammonium an Katzen und Hunde werden Hippursäure, Acetophenon und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure gebildet (DAKIN, *C.* **1909** I, 1428; *C.* **1909** II, 639). Zimtsäure wird durch die Enzyme von Aspergillus niger und Penicillium glaucum rasch in Styrol übergeführt (OLIVIERO, *C.* **1906** II, 608; HERZOG, RIPKE, *H.* **57**, 43). Wirkt diuretisch (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 376). Zimtsäure ist ein starkes Antisepticum (BOKORNY, *Ch. Z.* **28**, 990). Zimtsaures Natrium wirkt nur schwach antiseptisch (BO.; KOZAI, *C.* **1906** I, 1758). Über die Verwendung des Natriumsalzes (H e t o l) gegen Tuberkulose vgl. LANDERER, Behandlung der Tuberkulose mit Zimtsäure [Leipzig 1898], zitiert von DOHRN, THIELE in ABDERHALDENs Biochemischem Handlexikon, Bd. I, Tl. 2 [Berlin 1911], S. 1231; MORGAN, *C.* **1905** II, 162.

Analytisches.

Nachweis der Zimtsäure durch Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kalium, wobei der Geruch des Zimtsäureäthylesters auftritt: CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** I, 467; *G.* **36** I, 108. Zimtsäure wird aus ihren neutralen löslichen Salzen durch Manganosalz sofort gefällt (im Gegensatz zu Atropasäure) (KRAUT, *A.* **133**, 94). Nachweis in Nahrungsmitteln: SCOVILLE, *C.* **1908** I, 413. Bestimmung von Zimtsäure neben Benzoesäure durch Überführung in Zimtsäuredibromid: DE JONG, *R.* **28**, 346, durch Oxydation zu Benzaldehyd: SCHERINGA, *C.* **1907** II, 1020; vgl. indessen DE JONG, *C.* **1908** II, 1923. Über Trennung eines Gemisches von Zimtsäure und Benzoesäure vgl. THOMS, *Ar.* **237**, 279.

Additionelle Verbindungen der Zimtsäure.

Verbindungen mit Schwefelsäure $C_9H_8O_2+H_2SO_4$. *B.* Wurde manchmal — unter nicht festgestellten Bedingungen — statt der Verbindung $2C_9H_8O_2+3H_2SO_4$ (s. u.) erhalten (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 213). — $2C_9H_8O_2+3H_2SO_4$. *B.* Beim Abkühlen einer Lösung von Zimtsäure in der 10—18-fachen Menge 96%iger Schwefelsäure (H., v. D., *R.* **18**, 213). Nadeln.

Verbindung mit Dichloressigsäure $C_9H_8O_2+C_2H_2O_2Cl_2$. *B.* Aus Zimtsäure und Dichloressigsäure (H., v. D., *R.* **21**, 353).

Verbindung mit Trichloressigsäure $2C_9H_8O_2+C_2HO_2Cl_3$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Zimtsäure und Trichloressigsäure (H., v. D., *R.* **21**, 353).

Verbindung mit Kakodylsäure $C_9H_8O_2+(CH_3)_2AsO\cdot OH$. Prismen. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol; aus der alkoh. Lösung fällt Wasser die Zimtsäure aus (ASTRUC, MURCO, *C.* **1901 I**, 227).

Salze der Zimtsäure (Cinnamate).

$NH_4C_9H_7O_2+C_9H_8O_2$. Krystallpulver (CARRICK, *J. pr.* [2] **45**, 514 Anm. 3). — $NH_4C_9H_7O_2$. Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser (KOPP, *J.* **1861**, 419). — $NaC_9H_7O_2+C_9H_8O_2$ (PERKIN, *Soc.* **31**, 391). — $NaC_9H_7O_2$ (Ko.). Krystallinisches Pulver. Bräunt sich bei 115—120°; löslich in 20 Tln. kaltem Wasser und ca. 5 Tln. siedendem Wasser (REINHARDT, *C.* **1904 I**, 1167). Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 513. Elektrolyse des Salzes: BRESTER, *J.* **1866**, 87. Wird durch kaltes Wasser partiell unter Bildung des sauren Salzes, durch längeres Kochen mit Wasser völlig zersetzt (RE.). Pharmazeutische Verwendung als Hetol s. bei Zimtsäure, S. 579. — $KC_9H_7O_2+C_9H_8O_2$. Linealartige Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zerlegt (ERLENMEYER jun., *B.* **42**, 515). — $KC_9H_7O_2$. Blätter oder Schuppen. Leicht löslich in Wasser (Ko.). — $AgC_9H_7O_2$. Schwer löslicher Niederschlag (Ko.). D_4: 2,073 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 564). — $Mg(C_9H_7O_2)_2+H_2O$. Löslichkeit in Wasser bei 15°: 0,847%, bei 100°: 1,94% (TARUGI, CHECCHI, *G.* **31 II**, 443). — $Mg(C_9H_7O_2)_2+2H_2O$ (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei 200° unter Verlust des Krystallwassers (Ko.). — $Mg(C_9H_7O_2)_2+3H_2O$. Nadeln (aus kaltem Wasser) (Ko.). — $Ca(C_9H_7O_2)_2+3H_2O$. Nadeln. 100 ccm einer bei 2° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,194 g Salz, einer bei 26° gesättigten wäßr. Lösung 0,242 g Salz (DE JONG, *R.* **28**, 345). Löslichkeit in Wasser bei 15°: 0,21%, bei 100°: 1,15% (TA., CH.). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 19° in 430 Tln. Wasser (LIEBERMANN, *B.* **22**, 125). Nach KRAUT (*A.* **147**, 112) löst sich 1 Tl. Salz in 601,2 Tln. Wasser von 13° und in 608 Tln. Wasser von 17,5°. — $Sr(C_9H_7O_2)_2+2H_2O$. Löslichkeit in Wasser bei 15°: 1,18%, bei 100°: 3,11% (TA., CH.). — $Sr(C_9H_7O_2)_2+4H_2O$. Nadeln. Verliert an der Luft 2 Mol. Wasser und wird bei 140° wasserfrei (Ko.). — $Ba(C_9H_7O_2)_2+2H_2O$. Blätter. Löslichkeit in Wasser bei 15°: 0,726%, bei 100°: 2,27% (TA., CH.). Wird bei 140° wasserfrei (Ko.). — $Zn(C_9H_7O_2)_2+2H_2O$ (Ko.). 100 ccm einer bei 26,5° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,144 g (DE JONG, *R.* **28**, 345). — $Cd(C_9H_7O_2)_2+2H_2O$. Nadeln (aus Äther). Schwer löslich in Alkohol (SCHIFF, *A.* **104**, 326). 100 ccm einer bei 26° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,07 g (DE J.). — Mercurisalz. 100 ccm einer bei 25° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,028 g (DE J.); bei 100° beträgt die Löslichkeit in Wasser 0,527% (TA., CH.). — $Th(C_9H_7O_2)_4$ (MARTINDALE, *C.* **1905 II**, 881). — $2C_9H_8O_2+SnCl_4$. Weiße, bei Zersetzung schwach rosa gefärbte Krystalle (aus Chloroform) (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **37**, 3668). — $Pb(C_9H_7O_2)_2$. Schwer lösliches Pulver (Ko.). — $3C_9H_8O_2+2SbCl_5$. Orangegelbe Krystalle. (R., L.). — $Mn(C_9H_7O_2)_2+2H_2O$ (Ko.). 100 ccm einer bei 26° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,256 g (DE J.). — $Fe(C_9H_7O_2)_2+2H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln (DE J.). — $C_9H_8O_2+FeCl_3$. Gelbe hygroskopische Nadeln (aus Chloroform). Gibt leicht HCl ab (R., L.).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Zimtsäure.

Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$ s. S. 703.

„Zimtsäuredinitrür" $C_9H_8O_6N_2$. *B.* Beim Einleiten von NO_2 in eine Lösung von 1 Tl. Zimtsäure in 5 Tln. Benzol (GABRIEL, *B.* **18**, 2438). — Sehr unbeständige, wasserklare Krystalle, die beim Übergießen mit Wasser in CO_2, HNO_2 und ω-Nitro-styrol zerfallen.

Resorcincinnamylein $C_{21}H_{18}O_5$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen auf 170—180° von 22 g Resorcin mit 15 g Zimtsäure und 5 g $ZnCl_2$ (G. COHN, *J. pr.* [2] **48**, 406). — Braun. Amorph. Wird bei 100° metallgrün. Löslich in Alkohol mit roter Farbe ohne Fluorescenz; auf Zusatz von NH_3 wird die Lösung violettrot, bleibt aber ohne Fluorescenz. Leicht löslich in heißem Eisessig. Wird Resorcincinnamylein in konz. Schwefelsäure eingetragen, so tritt Fluorescenz der Lösung auf.

Verbindung $C_{21}H_{17}O_4Cl$. *B.* Man versetzt die eisessigsaure Lösung von Resorcincinnamylein mit konz. Salzsäure (G. C., *J. pr.* [2] **48**, 408). — Braunes Krystallpulver oder blau-rote Nadeln. Bräunt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Zeigt keine Fluorescenz.

Hexabromresorcincinnamylein $C_{21}H_{12}O_4Br_6$. *B.* Durch Bromieren von Resorcincinnamylein, verteilt in Eisessig (G. C., *J. pr.* [2] **48**, 409). — Metallglänzende Nädelchen oder braunes Krystallpulver.

Funktionelle Derivate der gewöhnlichen Zimtsäure.

Zimtsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *V.* Im äther. Öl aus dem Rhizom von Alpinia malaccensis (VAN ROMBURGH, *Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* **1900**, 445; SCHIMMEL & Co., Bericht April **1899**, S. 52; Ber. April **1901**, S. 9; *C.* **1899** I, 1043; **1901** I, 1006). Im Wartaraöl (SCH. & Co., Bericht April **1901**, S. 62; *C.* **1901** I, 1008). — *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Zimtsäure (WEGER, *A.* **227**, 74). Man gibt unter starker Kühlung zu wasserfreiem Pyridin Chlorameisensäuremethylester, fügt Zimtsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade (HERZOG, *B.* **42**, 2559). — F: 33,4° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* **11**, 1220), 36° (WE.). Kp: 263° (korr.) (AN., KI.), 259,6° (korr.) (WE.). D_0^{36}: 1,0415 (WE.). Ausdehnung: WE. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Wasser (AN., KI.). Kryoskopische Konstante: 71 (BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 194). Refraktion und Dispersion: BRÜHL, *B.* **29**, 2907. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1212,7 Cal., bei konstantem Druck: 1213,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 346). — Liefert bei der Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium Hydrozimtsäuremethylester (PAAL, GERUM, *B.* **41**, 2278). Gibt in äther. Lösung mit Aluminiumamalgam und Wasser Hydrozimtsäuremethylester und die beiden stereoisomeren $\beta.\beta'$-Diphenyladipinsäure-dimethylester (Syst. No. 993) (HENLE, *A.* **348**, 19). Bei Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte entsteht ein Gemenge von 2- und 4-Nitro-zimtsäure-methylester (WAHL, *C. r.* **132**, 695). Bei der Einw. von Chlor in CCl_4 im Sonnenlicht entsteht praktisch nur Zimtsäuremethylester-dichlorid (F: 101°) (S. 514), im diffusen Licht ein Gemisch dieser Verbindung mit öligem Allozimtsäuremethylester-dichlorid (S. 515) und im Dunkeln nur das letztere (MICHAEL, SMITH, *Am.* **39**, 25). Bei der Addition von Brom an Zimtsäuremethylester in CCl_4 oder CS_2 entsteht Zimtsäuremethylester-dibromid, neben dem isomeren Allozimtsäuremethylester-dibromid (MI., *B.* **34**, 3663); über die bei dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Mengen der beiden Isomeren vgl. auch MI., SMITH, *Am.* **39**, 28; JAMES, SUDBOROUGH, *Soc.* **95**, 1541. Zimtsäuremethylester liefert beim Stehen mit methylalkoholischer Hydroxylaminlösung die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(NH\cdot OH)_2\cdot OH$ (Syst. No. 1939) (POSNER, *B.* **40**, 222). Über die Einw. von sirupöser Phosphorsäure auf Zimtsäuremethylester bei 100° vgl. RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1272. Mit Methylmagnesiumjodid reagiert Zimtsäuremethylester unter Bildung von Dimethyl-styryl-carbinol (Bd. VI, S. 581) und etwas Bis-[dimethyl-styryl-carbin]-äther (Bd. VI, S. 581); wurde Methylmagnesiumjodid in Äther zu einer Lösung von Zimtsäuremethylester unter starker Kühlung zugegeben, so konnte aus dem Reaktionsprodukt außer diesen Verbindungen Benzalaceton isoliert werden (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 28). Mit Phenylmagnesiumbromid im Überschuß entsteht $\beta.\beta$-Diphenyl-propionsäure-methylester und etwas $\beta.\beta$-Diphenyl-propiophenon (Bd. VII, S. 524) (Ko., HER., *Am.* **33**, 25). Aus Phenylmagnesiumbromid und überschüssigem Zimtsäuremethylester entstehen in der Kälte γ-Oxo-$a.a.\varepsilon.\varepsilon$-tetraphenyl-$\beta$-benzoyl-pentan (Bd. VII, S. 851) und γ-Oxo-$a.a.\varepsilon.\varepsilon$-tetraphenyl-pentan-$\beta$-carbonsäure-methylester $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1307); wurde das Reaktionsgemisch vor dem Zersetzen mit Eiswasser längere Zeit gekocht, so konnte eine geringe Menge von a-Oxy-γ-oxo-$a.a.\varepsilon.\varepsilon$-tetraphenyl-$\beta$-benzhydryl-pentan (Bd. VIII, S. 225) erhalten werden (Ko., HER., *Am.* **34**, 577). Zimtsäuremethylester liefert mit Diazomethan in Äther Phenylpyrazolincarbonsäure-methylester $N\begin{cases}CH\cdot CH\cdot C_6H_5\\ NH\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3\end{cases}$ (Syst. No. 3646) (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* **33**, 3595). Zimtsäuremethylester vereinigt sich beim Erwärmen mit Diazoessigsäure-methylester zu 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester $N\begin{cases}NH\text{———}CH\cdot CO_2\cdot CH_3\\ C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{cases}$ (Syst. No. 3670) (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **26**, 259), mit Diazoessigsäure-äthylester zu dem Ester $N\begin{cases}NH\text{———}CH\cdot CO_2\cdot CH_3\\ C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{cases}$ (BU., DE., *B.* **26**, 259; BU., v. DER HEIDE, *B.* **35**, 33).

Zimtsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *V.* Kommt in kleiner Menge im orientalischen Storax vor (v. MILLER, *A.* **188**, 203; TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 506), sowie im Kämpferiaöl (aus Kämpferia Galanga) (VAN ROMBURGH, *Koninkl. Akad.*

van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1902**, 627; SCHIMMEL & Co., Bericht v. April **1903**, S. 38; *C.* **1903 I**, 1086). — *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Zimtsäure (WEGER, *A.* **227**, 75). Durch Kochen von Zimtsäure und Alkohol mit Kaliumpyrosulfat oder mit entwässertem Kupfersulfat unter Zusatz kleiner Mengen konz. Schwefelsäure (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3349). Durch Belichten der alkoh. Lösung von Zimtsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **35**, 4128). Weitere Bildungen s. im Artikel Zimtsäure.

Darst. Man kocht 15 g Zimtsäure mit 45 g absol. Alkohol und 4,5 g konz. Schwefelsäure 5 Stdn. (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3254). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. F: 12° (FRIEDLÄNDER; vgl. WEGER, *A.* **221**, 75). Kp: 271,0° (korr.) (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* **11**, 1220; WE.); $Kp_{741,1}$: 267—268° (BRÜHL, *A.* **235**, 19); Kp_{250}: 226° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1247). D_0^0: 1,0662 (WE.). D_4^{20}: 1,0490 (BR., *A.* **235**, 19). D_{15}^{15}: 1,0546; D_{25}^{25}: 1,048; D_{50}^{50}: 1,0368; D_{100}^{100}: 1,023 (PE., *Soc.* **69**, 1228). Ausdehnung: KOPP, *A.* **95**, 320; WE. n_α^{20}: 1,55216; n_D^{20}: 1,55982; n_γ^{20}: 1,60053 (BR., *A.* **235**, 19); $n_D^{12,9}$: 1,56351 (PE., *Soc.* **61**, 308). Refraktion und Dispersion: BR., *A.* **235**, 19; *B.* **29**, 2907. Absorptionsspektrum: BALY, SCHAEFER, *Soc.* **93**, 1812. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Magnetische Rotation: PE., *Soc.* **69**, 1247. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24**, II, 164.

Zimtsäureäthylester nimmt bei sehr langem Aufbewahren im Dunkeln rosa Fluorescenz und im durchfallenden Licht grünliche Färbung an; gleichzeitig bildet sich ein polymerer Zimtsäureester als weißes unlösliches Pulver, der sich beim Erhitzen (mit Kali) wieder depolymerisiert (KRONSTEIN, *B.* **35**, 4152). Gibt bei Behandlung mit Wasserstoff bei 180° in Gegenwart von bei 280° gewonnenem reduziertem Nickel Hydrozimtsäureäthylester (DARZENS, *C. r.* **144**, 330). Auch bei elektrolytischer Reduktion in verd. alkoholisch-schwefelsaurer Lösung entsteht nur Hydrozimtsäureäthylester (TAFEL, FRIEDRICHS, *B.* **37**, 3188). Zimtsäureäthylester liefert beim Erhitzen mit Natrium und absol. Alkohol γ-Phenyl-propylalkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 328; *Bl.* [3] **31**, 1209; D. R. P. 164294; *C.* **1905 II**, 1701). Bei der Addition von Brom an Zimtsäure-äthylester in CCl_4 oder CS_2 entsteht Zimtsäureäthylester-dibromid (S. 519) neben dem isomeren Allozimtsäureäthylester-dibromid (S. 520) (MICHAEL, *B.* **34**, 3663); über die bei dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Mengen der beiden Isomeren vgl. auch: SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**. 671; MICHAEL, SMITH, *Am.* **39**, 27; JAMES, SU., *Soc.* **95**, 1542. Jodzahl: INGLE, *C.* **1904 II**. 507. Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Zimtsäureäthylester mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1,5 Mol.-Gew. Soda in verd. Alkohol entsteht neben einem Öl 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4279) (TINGLE, *Am.* **24**, 55; **34**, 471). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Zimtsäureäthylester bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 1 At.-Gew. Natrium) 1 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin, gelöst in Methylalkohol, einwirken, so scheidet sich das Natriumsalz der Zimthydroxamsäure aus (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 194). POSNER (*B.* **40**, 223) erhielt aus Zimtsäureäthylester und Hydroxylamin die gleiche Verbindung $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH\cdot OH)_2$ wie aus Zimtsäuremethylester. Zimtsäureäthylester gibt in absol. Äther mit Natrium eine braune amorphe Substanz, die bei der Einw. von Wasser in ein dickes Öl [Kp_{15-17}: 205—210° (Zers.) (vielleicht polymerer Ester)] übergeht (MICHAEL, *B.* **33**, 3765). Spaltet beim Erhitzen mit Schwefel auf 250—260° Alkohol ab unter Bildung der Verbindung $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot C:CH\cdot CO\\ \quad\; | \qquad\quad |\\ \quad\; S \text{———} S\end{array}$ (Syst. No. 2743) (BAUMANN, FROMM, *B.* **30**, 111; BAYER & Co., D. R. P. 87931; *Frdl.* **4**, 1328); daneben entstehen Thioacetophenon (Bd. VII, S. 291), Hydrozimtsäureäthylester und 2.4-Diphenyl-thiophen (Syst. No. 2372) (BAU., FR.). Beim Kochen von Zimtsäureäthylester mit Kaliumdisulfit erhält man das Kaliumsalz der „Zimtsäureäthylesterhydrosulfonsäure“ (S. 583) (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4058). — Zimtsäureäthylester gibt mit Phenylessigsäureäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat auf dem Wasserbade den $\alpha.\beta$-Diphenyl-glutarsäurediäthylester (Syst. No. 993) (BORSCHE, *B.* **42**, 4497). Aus Zimtsäureäthylester, Benzylcyanid und Natriumäthylat erhielt ERLENMEYER jun. (*B.* **33**, 2006) unter Eiskühlung $\beta.\gamma$-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester (Syst. No. 993), bei Wasserbadtemperatur die Verbindung $C_{28}H_{25}O_3N$ (S. 583). Aus Zimtsäureäthylester, Benzylcyanid und Natriummethylat erhielten AVERY, MC DOLE (*Am. Soc.* **30**, 596) bei Wasserbadtemperatur $\beta.\gamma$-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure, bei 140° die Verbindung $C_{26}H_{21}O_3N$ (S. 583). Zimtsäureäthylester reagiert mit Natriummalonester in siedender alkoh. Lösung unter Bildung von β-Phenyl-propan-$\alpha.\alpha.\gamma$-tricarbonsäure-triäthylester $C_6H_5\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (MICHAEL, *Am.* **9**, 115; *J. pr.* [2] **35**, 350; RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1014; vgl. VORLÄNDER, *A.* **341**, 59). Kondensiert sich mit Bernsteinsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat zu einem Estergemisch, das bei der Verseifung mit Barytwasser oder Natronlauge γ-Phenyl-butan-$\alpha.\beta.\delta$-tricarbonsäure liefert (STOBBE, *A.* **315**, 219). Aus Zimtsäureäthylester und Natrium-

urethan in Äther erhält man N-Cinnamoyl-urethan (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 302). Bei der Einw. von Guanidin auf Zimtsäureäthylester entsteht die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH-CH_2-CO \\ HN\cdot C(:NH)\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3591) (W. TRAUBE, SCHWARZ, KÖHLER, *B.* **32**, 3164 Anm.). Zimtsäureester verbindet sich in alkoh. Lösung mit Natriumacetessigester in der Kälte zu einer additionellen Verbindung ($C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5$), die durch Wasser in Zimtsäureäthylester und Acetessigester zerfällt; erhitzt man Zimtsäureäthylester mit Natriumacetessigester in Alkohol, so entsteht Phenyl-dihydroresorcylsäure-äthylester (Syst. No. 1319) (MICHAEL, *Am.* **9**, 117; *J. pr.* [2] **35**, 353; MI., FREER, *J. pr.* [2] **43**, 390; MI., *B.* **27**, 2128). Beim Erwärmen von Zimtsäureäthylester mit Diazoessigsäure-methylester erhält man den Phenylpyrazolindicarbonsäuremethyläthylester der Formel $N\begin{matrix} \diagup NH \text{———} CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \diagdown C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3670) (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **26**, 259; BU., v. DER HEIDE, *B.* **35**, 31); mit Diazoessigsäure-äthylester entsteht 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäurediäthylester (BU., *B.* **21**, 2643; BU., DE.; BU., v. DER H.).

$2C_{11}H_{12}O_2 + SnCl_4$. Weiße Nadeln (aus Chloroform) (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **37**, 3667). — $3C_{11}H_{12}O_2 + 2SbCl_5$. Gelbe, hygroskopische Täfelchen (R., L.). — $C_{11}H_{12}O_2 + FeCl_3$. Tiefrote, sehr zerfließliche Krystalle (aus Chloroform) (R., L.).

„Zimtsäureäthylesterhydrosulfonsäure" $C_{11}H_{14}O_5S$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 4-stdg. Kochen von Zimtsäureäthylester mit wäßr. Kaliumdisulfitlösung (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4058). — $KC_{11}H_{13}O_5S + 1\frac{1}{2}H_2O$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Beim Kochen mit Natronlauge spaltet sich unter gleichzeitiger Verseifung schweflige Säure ab.

Verbindung $C_{26}H_{21}O_3N$, vielleicht $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot C(C_6H_5)(CN)\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot CO-O-OC\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylcyanid mit Natriummethylat und Zimtsäureäthylester auf 140° (AVERY, MC DOLE, *Am. Soc.* **30**, 598). — Platten (aus Amylalkohol). F: 231—232°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in heißem Eisessig, Amylalkohol; unlöslich in Ammoniak und Sodalösung. — Bleibt bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr unverändert. Beim Kochen mit sehr konz. alkoh. Kali entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{23}O_4N$ (s. u.).

Verbindung $C_{26}H_{23}O_4N$. *B.* Aus der Verbindung $C_{26}H_{21}O_3N$ (s. o.) beim Kochen mit sehr konz. alkoh. Kali (A., MC D., *Am. Soc.* **30**, 599). — Rechtwinklige Platten (aus 50%igem Alkohol). F: 213°. Löslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in Benzol, siedendem Wasser. — $Ag_2C_{26}H_{21}O_4N$. Weißes unlösliches, am Licht sich langsam schwärzendes Pulver.

Verbindung $C_{28}H_{25}O_3N$, vielleicht $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot C(C_6H_5)(CN)\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\text{——}CO\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Benzylcyanid und 2 Mol.-Gew. Zimtsäureäthylester durch Erwärmen mit Natriumäthylat auf dem Wasserbade; man behandelt das Produkt mit konz. Salzsäure (ERLENMEYER jun., *B.* **33**, 2008). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot.

Zimtsäurepropylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäure und Propylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (WEGER, *A.* **221**, 76). — Flüssig. Kp: 283—284° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* **11**, 1220), 285,1° (korr.) (W.). D_0^0: 1,0435; Ausdehnung: W.

Zimtsäureisobutylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Cinnamoylchlorid mit Isobutylalkohol (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 676). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{16-17}: 164—165°.

Zimtsäure-d-amylester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtsäure und akt. Amylalkohol („Alkohol von Claudon", Bd. I, S. 386) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 579). Aus Zimtsäurechlorid und akt. Amylalkohol durch Erhitzen (COHEN, WHITELEY, *Soc.* **79**, 1307). — Öl. Kp_{20}: 186—188° (C., WH.); Kp_{29}: 192° (korr.); D_4^{20}: 0,9992 (WA., *Ph. Ch.* **20**, 579); D_{20}^{20}: 0,975 (C., WH.). $[\alpha]_D^{ca.20}$: +7,51° (WA., *Ph. Ch.* **20**, 579). Rotationsdispersion: WA., *Ph. Ch.* **55**, 16.

Zimtsäure-l-menthylester $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und l-Menthol (Bd. VI, S. 28) durch Erhitzen (COHEN, WHITELEY, *Soc.* **79**, 1308; HILDITCH, *Soc.* **93**, 6). Aus Zimtsäurechlorid und l-Menthol in Gegenwart von Pyridin und Benzol (RUPE, *A.* **369**, 315, 318). — Öl. Kp_{27}: 230—233° (H.). D_4^{17}: 1,0079 (H.); D_4^{20}: 1,0066 (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 615; *C.* **1902 II**, 1238). n_D^{17}: 1,5433 (H.). $[\alpha]_D$: —86,65° (TSCH.); $[\alpha]_D^{20}$: —60,00° (p = 10; in Chloroform) (H.); $[\alpha]_D^{20}$: —76,95° (p = 9,96; in Benzol) (R.).

Zimtsäure-d-bornylester $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 130° erhitztes Gemisch von Zimtsäure und d-Borneol (HILDITCH, *Soc.* **93**, 7). — Gelbliches Öl. Kp_{27}: 226—230°. D_4^{17}: 1,0571. n_D^{17}: 1,5525. $[\alpha]_D^{21}$: +29,05° (p = 10; in Chloroform).

Zimtsäure-l-bornylester $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. F: 33°. Die Lösung von 1,775 g in 25 ccm Alkohol zeigt in 20 cm langer Schicht α: —5° 2' (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **136**, 238).

Zimtsäurephenylester $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenol durch Erhitzen mit Zimtsäurechlorid (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1945). Aus Zimtsäure in Chloroform mit Phenol und P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* **30** II, 357). Neben Stilben beim Erhitzen von Fumarsäure-diphenylester (A., WIRTZ, *B.* **18**, 1948). — F: 72,5°. Kp_{15}: 205—207° (A.). — Zerfällt bei langsamer Destillation an der Luft in CO_2 und Stilben (A.). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid entstehen je nach den Bedingungen $\beta.\beta$-Diphenyl-propionsäure-phenylester, $\beta.\beta$-Diphenyl-propiophenon (Bd. VII, S. 524), γ-Oxo-$\alpha.\alpha.\varepsilon.\varepsilon$-tetraphenyl-$\beta$-benzoylpentan (Bd. VII, S. 851) und γ-Oxo-$\alpha.\alpha.\varepsilon.\varepsilon$-tetraphenyl-pentan-$\beta$-carbonsäure-phenylester (Syst. No. 1307) (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 572).

Zimtsäure-o-tolylester, Zimtsäure-o-kresylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresol und Zimtsäurechlorid (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **3**, 85). — F: 85°.

Zimtsäure-m-tolylester, Zimtsäure-m-kresylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol in Gegenwart von Toluol mit Zimtsäure und Phosphoroxychlorid oder mit Zimtsäurechlorid oder Zimtsäureanhydrid (KALLE & Co., D. R. P. 99567; *Frdl.* **5**, 742; *C.* **1899** I, 461). — Krystalle. F: 65°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Zimtsäure-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-ester $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Zimtsäure mit 4-Chlor-m-kresol (Bd. VI, S. 381) und Phosphoroxychlorid in Benzol (KALLE & Co., D. R. P. 106506; *C.* **1900** I, 885). — Krystalldrusen. F: 93—94°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol. — Wirkt antiseptisch.

Zimtsäure-[x.x.x-trijod-3-methyl-phenyl]-ester $C_{16}H_{11}O_2I_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6HI_3\cdot CH_3$. *B.* Aus x.x.x-Trijod-3-methyl-phenol (Bd. VI, S. 385) analog vorstehender Verbindung. — F: 135—136°; leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig, Ligroin (K. & Co., D. R. P. 106506; *C.* **1900** I, 885). — Wirkt antiseptisch (K. & Co.).

Zimtsäure-p-tolylester, Zimtsäure-p-kresylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol mit Zimtsäurechlorid (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1945). — F: 100—101°; Kp_{15}: 230°. — Zerfällt bei langsamer Destillation an der Luft in CO_2 und 4-Methyl-stilben (Bd. V, S. 644).

Zimtsäurebenzylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *V.* Im Perubalsam (DELAFONTAINE, *J.* **1868**, 567; TSCHIRCH, TROG, *Ar.* **232**, 91). Im Tolubalsam (TSCH., OBERLÄNDER, *Ar.* **232**, 559). In der Sumatrabenzoe und Penangbenzoe (TSCH., LÜDY, *Ar.* **231**, 43, 500). — *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit zimtsaurem Natrium und Alkohol (GRIMAUX, *J.* **1868**, 568). In besserer Ausbeute beim Erhitzen von Benzylchlorid mit zimtsauren Alkalisalzen ohne Lösungsmittel (KALLE & Co., D. R. P. 127649; *C.* **1902** I, 445). — Prismen. F: 39° (G.). Läßt sich nur im Vakuum unzersetzt destillieren (G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (G.).

Zimtsäure-[γ-phenyl-propyl]-ester $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *V.* Im orientalischen Storax (von Liquidambar orientale) (v. MILLER, *B.* **9**, 275; *A.* **188**, 201; **189**, 353; TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 513). Im amerikanischen Storax (von Liquidambar styraciflumm L.) (v. M., *Ar.* **220**, 648; TSCH., VAN I., *Ar.* **239**, 536). Im weißen Perubalsam von Honduras (THOMS, BILTZ, *C.* **1904** II, 1047; HELLSTRÖM, *Ar.* **243**, 218; TSCHIRCH, WERDMÜLLER, *Ar.* **248**, 421). In der Sumatrabenzoe (von Styrax benzoin) (TSCH., LÜDY, *Ar.* **231**, 54). — *B.* Bei der Reduktion einer alkoh. Lösung von Styracindibromid (s. u.) mit Zink und Schwefelsäure (v. M., *A.* **189**, 351). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig (v. M., *A.* **189**, 353). — Trägt man Brom in eine äther. Lösung des Esters ein, so entsteht Styracindibromid (v. M., *A.* **189**, 355).

Zimtsäure-[$\beta.\gamma$-dibrom-γ-phenyl-propyl]-ester, Styracindibromid $C_{18}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine äther. Lösung von Styracin (S. 585), oder von Zimtsäure-[γ-phenyl-propyl]-ester (s. o.) (v. MILLER, *A.* **189**, 344). — Blättchen (aus Alkohol). F: 151°. Sehr schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. — Zerfällt beim Behandeln mit alkoh. Kali in Zimtsäure und Bromkalium. Wird von Zink und Schwefelsäure in alkoh. Lösung zu Zimtsäure-[γ-phenyl-propyl]-ester reduziert.

Zimtsäure-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-ester, Zimtsäurethymylester $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Thymol mit Zimtsäure-

chlorid (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1946) oder mit Zimtsäure und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Toluol (KALLE & Co., D. R. P. 107230; *C.* **1900** I, 1086). — F: 69—70° (A.), 74° (K. & Co.). Kp_{15}: 239—240° (A.).

Zimtsäurecinnamylester, Styracin $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Im orientalischen Storax (von Liquidambar orientale) (SIMON, *A.* **31**, 272; TOEL, *A.* **70**, 2; TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 514). Im amerikanischen Storax (von Liquidambar styraciflum L.) (v. MILLER, *Ar.* **220**, 648; TSCH., VAN I., *Ar.* **239**, 536). Im gewöhnlichen Perubalsam (von Myroxylon Pereirae) (DELAFONTAINE, *J.* **1868**, 567). Im weißen Perubalsam von Honduras (THOMS, BILTZ, *C.* **1904** II, 1047; TSCH., *C.* **1905** I, 1705; HELLSTRÖM, *Ar.* **243**, 234; TSCH., WERDMÜLLER, *Ar.* **248**, 421, 426). — *Darst.* Durch Filtrieren in der Wärme gereinigter Storax wird kalt mit Ligroin (Kp: unter 100°) angerieben und die Lösung auf die Hälfte abdestilliert; man gießt hierauf vom öligen Bodensatz ab; aus der Lösung krystallisiert nach einiger Zeit reines Styracin aus (v. M., *A.* **188**, 200). Man behandelt filtrierten Storax so lange mit verd. Natronlauge, als diese sich noch stark färbt. Dann wäscht man wiederholt mit kaltem Wasser (so lange sich dasselbe noch trübt) und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um (v. M., *A.* **188**, 200). — Nadeln oder Säulen. F: 44° (TOEL, *A.* **70**, 2; v. M., *A.* **188**, 200). D_4 (fest): 1,1565 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1072). Löslich in 3 Tln. kochendem und in 20—22 Tln. kaltem Alkohol (D: 0,825), in 3 Tln. kaltem Äther (SIMON, *A.* **31**, 273). — Chlorierung des Styracins: TOEL, *A.* **70**, 6. Styracin gibt in äther. Lösung bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom Zimtsäure-[$\beta.\gamma$-dibrom-γ-phenyl-propyl]-ester (v. M., *A.* **189**, 344).

Zimtsäureester von Sterinen s. bei diesen, Syst. No. 4729 c.

Zimtsäureester des α-Amyrins, α-Amyrin-cinnamat $C_{39}H_{56}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$. *V.* Im Antiarharz (WINDAUS, WELSCH, *Ar.* **246**, 504). — *B.* Aus α-Amyrin (Bd. VI, S. 593) und Zimtsäurechlorid beim Erhitzen (WI., WE.). Aus α-Amyrin und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin (COHEN, *R.* **28**, 392). — Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 176,5° (WI., WE.), 179° (korr.) (Co.). $[\alpha]_D^{25}$: $+78°45'$ (0,5301 g gelöst in 15 ccm Chloroform) (WI., WE.).

Zimtsäureester des β-Amyrins, β-Amyrin-cinnamat $C_{39}H_{56}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$. *B.* Aus β-Amyrin (Bd. VI, S. 594) und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin (COHEN, *R.* **28**, 394). — Nadeln (aus Aceton). F: 241° (korr.).

Zimtsäure-α-naphthylester $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthol und Zimtsäurechlorid (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **3**, 86). — F: 111°.

Zimtsäure-β-naphthylester $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Zimtsäurechlorid (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1946). — F: 101—102°. Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck einen bei 145° schmelzenden Kohlenwasserstoff (Blättchen, leicht löslich in Chloroform).

Zimtsäureester des Lupeols, Lupeolcinnamat $C_{40}H_{56}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{31}H_{49}$. *V.* In Guttapercha aus verschiedenen Palaquiumarten, so in der Handelsguttapercha (TSCHIRCH, *Ar.* **241**, 485; TSCH., O. MÜLLER, *Ar.* **243**, 133; VAN ROMBURGH, *B.* **37**, 3442; SACK, TOLLENS, *B.* **37**, 4109 Anm.), in der Guttapercha von Palaquium Treubi (JUNGFLEISCH, LEROUX, *C. r.* **144**, 1435), von Palaquium calophyllum u. a. (v. R., *B.* **37**, 3442). — *B.* Aus Lupeol (Bd. VI, S. 671) und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin (COHEN, *R.* **28**, 371). — *Darst.* Man erschöpft alte Guttapercha mit siedendem 96 %igem Alkohol und krystallisiert das beim Erkalten der alkoh. Lösung ausfallende Rohprodukt aus Alkohol fraktioniert um (TSCH.). — Blättchen (aus Aceton). F: 227,5—228° (TSCH.), 242° (korr.) (v. R.), 249—250° (korr.) (C.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalien (TSCH.). $[\alpha]_D$: $+45,5°$ (0,9151 g gelöst in 25 ccm Chloroform) (C.), $+50,0°$ (in 1 %iger Chloroformlösung) (J., L.). — Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Zimtsäure und Lupeol (v. R.; vgl. SACK, TO.).

Zimtsäureester des Brenzcatechins, Brenzcatechindicinnamat $C_{24}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin mit 2 Mol.-Gew. Zimtsäurechlorid (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3533). — Blättchen (aus Alkohol). F: 129°.

Zimtsäureester des Guajacols, Guajacolcinnamat, Styracol $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Guajacol und Zimtsäurechlorid oder Zimtsäureanhydrid auf dem Wasserbad (KNOLL & Co., D. R. P. 62176; *Frdl.* **3**, 849). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (KN. & Co.). — Verhalten im Organismus: KNAPP, SUTER, *A. Pth.* **50**, 347.

Zimtsäureester des 3-Oxy-4-methoxy-1-methyl-benzols, Isokreosolcinnamat $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-4-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 879) in Gegenwart von Toluol mit Zimtsäure und Phosphor-

oxychlorid oder mit Zimtsäurechlorid oder Zimtsäureanhydrid (KALLE & Co., D. R. P. 107230; *C.* **1900** I, 1086). — F: 125°.

Zimtsäureester des 3.4-Dioxy-1-methyl-benzols, Homobrenzcatechindicinnamat $C_{25}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_3$. Blättchen (aus CS_2). F: 145° (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3533).

Zimtsäureester des 4-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzols, Eugenolcinnamat $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und Eugenol (Bd. VI, S. 961) (NENCKI, v. HEYDEN, D. R. P. 68111; *Frdl.* **3**, 831). — F: 90°.

Essigsäure-zimtsäure-anhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus zimtsaurem Natrium und Acetylchlorid (GERHARDT, *A.* **87**, 81). — Sehr unbeständig.

Benzoesäure-zimtsäure-anhydrid $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und zimtsaurem Natrium (GERHARDT, *A.* **87**, 80). — Ölig. D^{23}: 1,184.

Zimtsäureanhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Zimtsäure mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *B.* **21**, 3373; AUTENRIETH, *B.* **34**, 186). Durch Erhitzen von 6 Tln. gut getrocknetem zimtsaurem Natrium mit 1 Tl. Phosphoroxychlorid (GERHARDT, *A.* **87**, 76). Aus Zimtsäurechlorid und wasserfreiem Kaliumoxalat (G.). Beim Eintragen von Zimtsäurechlorid in ein Gemisch aus verd. Kalilauge und Methylanilin oder Dimethylanilin (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **3**, 83). Durch Digerieren von 16,6 g Zimtsäurechlorid mit 8 g Pyridin (WEDEKIND, *B.* **34**, 2074). Beim Kochen von Benzalmalonsäure mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *B.* **27**, 284). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 130° (L., *B.* **21**, 3373), 135° (E., Z.), 136° (W.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (G.), leicht löslich in warmem Benzol (L., *B.* **21**, 3373).

Äthylkohlensäure-zimtsäure-anhydrid, Cinnamoylkohlensäureäthylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Behandlung von Zimtsäure mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart einer tertiären Base wie Pyridin (KNOLL & Co., D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347). — Öl. — Spaltet bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur CO_2 ab und wandelt sich in Zimtsäureanhydrid um.

Zimtsäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester, Diäthyl-[β-cinnamoyloxy-äthyl]-amin $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen von β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) mit Zimtsäure und verd. Salzsäure (LADENBURG, *B.* **14**, 1879; *B.* **15**, 1144). — $C_{15}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Öliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt (L., *B.* **15**, 1144). — Pikrat $C_{15}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser) (L., *B.* **14**, 1879).

Zimtsäure-[dimethylamino-trimethylcarbin]-ester, Dimethyl-[β-cinnamoyloxy-isobutyl]-amin $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Dimethylamino-trimethylcarbinol (Bd. IV, S. 292) und Zimtsäurechlorid in Benzol (RIEDEL, D. R. P. 169787; *C.* **1906** I, 1682). — $C_{15}H_{21}O_2N + HCl$. Täfelchen (aus absol. Alkohol). F: 208°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aceton. Wirkt anästhesierend.

Zimtsäure-[methyl-(dimethylaminomethyl)-äthyl-carbin]-ester, Dimethyl-[β-cinnamoyloxy-β-methyl-butyl]-amin $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich aus Zimtsäurechlorid und Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinol (Bd. IV, S. 294) in Gegenwart von Benzol (RIEDEL, D. R. P. 169787; *C.* **1906** I, 1682). — $C_{16}H_{23}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Äther-Alkohol). F: 203°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser. Besitzt sehr bitteren Geschmack und stark anästhesierende Wirkung.

Zimtsäure-[bis-(dimethylaminomethyl)-äthyl-carbin]-ester $C_{18}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Bis-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinol (Bd. IV, S. 295) und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 173631; *C.* **1906** II, 933). — Dickes Öl. — Monohydrochlorid. Weißes krystallinisches Pulver. Schmilzt (nach dem Trocknen bei 100°) bei 177°. Leicht löslich in Wasser. Reagiert neutral. Wirkt anästhesierend.

Zimtsäure-[methyl-(dimethylaminomethyl)-isobutyl-carbin]-ester $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Methyl-[dimethylamino-methyl]-isobutyl-carbinol (Bd. IV, S. 299) und Zimtsäurechlorid in Benzol (RIEDEL, D. R. P. 169787; *C.* **1906** I, 1682). — $C_{18}H_{27}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Äther-Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol und in Aceton.

Zimtsäure-[methyl-(dimethylaminomethyl)-isoamyl-carbin]-ester $C_{18}H_{28}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Zimtsäurechlorid und Methyl-[dimethylamino-methyl]-isoamyl-carbinol (Bd. IV, S. 300) in Benzol (R., D. R. P. 169787; *C.* **1906** I, 1682). — $C_{19}H_{29}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Aceton + wasserfreiem Äther). F: 104°.

Zimtsäurechlorid, Cinnamoylchlorid $C_9H_7OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COCl$. *B.* Aus Zimtsäure und PCl_5 (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 2124) oder PCl_3 (LIEBERMANN, *B.* **21**, 3372) oder $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 428). Durch Erwärmen von Zimtsäure mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin oder Diäthylanilin auf dem Wasserbade (ULLMANN, NADAI, *B.* **41**, 1871). — Krystalle. F: 35—36° (L.; MICHAEL, SMITH, *Am.* **39**, 26), 36° (H. MEY.). Destilliert bei 251—253° fast ohne Zersetzung (H. MEY.; vgl. ROSTOSKI, *A.* **178**, 214). Kp_{58}: 170—171° (CL., A.); Kp_{25}: 154° (L.); Kp_{15}: 136—137° (MI., SM.); Kp_{11}: 131° (RUPE, *A.* **369**, 318). Löslich in CCl_4 und Petroläther (MI., SM.). — Bei der Einw. von Chlor in CCl_4 im Dunkeln entsteht ein öliges Produkt (wahrscheinlich ein Gemenge des Chlorids von Zimtsäuredichlorid und des Chlorids von Allozimtsäuredichlorid), das beim Behandeln mit Wasser Zimtsäuredichlorid (S. 514) und Allozimtsäuredichlorid (S. 514) liefert; im hellen Sonnenlicht entsteht das Chlorid des Zimtsäuredichlorids (S. 514) (MI., SM.). Zimtsäurechlorid liefert mit Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ 4'-Methoxy-chalkon (Bd. VIII, S. 193) (STOCKHAUSEN, GATTERMANN. *B.* **25**, 3536), mit o-Kresol in Gegenwart von $AlCl_3$ 4'-Oxy-3'-methyl-chalkon (Bd. VIII, S. 195) (NEURATH, *M.* **27**, 1148). Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid: KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 30.

Zimtsäureamid $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von Zimtsäure mit konz. wäßr. Ammoniak auf 150° (POSNER, *B.* **38**, 2320). Aus Zimtsäurechlorid und konz. wäßr. Ammoniak (VAN ROSSUM, *Z.* **1866**, 362). Aus Zimtsäureanhydrid beim Erwärmen mit konz. wäßr. Ammoniak (AUTENRIETH, *B.* **34**, 186). Beim Eintragen von β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-amid in ein Gemisch gleicher Volumen Schwefelsäure (und Wasser) (POSEN, *A.* **200**, 97; vgl. POSNER, *B.* **38**, 2320). Aus N-Carbaminyl-isozimtaldoxim (Syst. No. 4195) und alkoh. Salzsäure (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 37). — Nadeln (aus Benzol). F: 141,5° (v. Ro.), 144° (C.), 145—146° (POSNER), 147° (AU.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, CS_2 (POSEN). Löslich in Salzsäure (HERRMANN, VORLÄNDER, *C.* **1899** I, 730). — Behandelt man Zimtsäureamid in 30%igem Alkohol mit Natriumamalgam, indem man die Reaktion stets sauer hält, so entsteht Hydrozimtsäureamid (HUTCHINSON, *B.* **24**, 176). Bei der Einw. einer alkal. Alkalihypochloritlösung auf Zimtsäureamid, gelöst in Methylalkohol, entsteht N-Styrylcarbamidsäure-methylester (Bd. VII, S. 293) (WEERMAN, D. R. P. 213713; *C.* **1909** II, 1096). Fügt man zu Zimtsäureamid, gelöst in der 8-fachen Menge Alkohol, tropfenweise eine neutrale Lösung von Kaliumhypochlorit, so scheidet sich N-Styryl-N'-cinnamoyl-harnstoff (S. 588) ab (W., *R.* **26**, 204). Läßt man auf Zimtsäureamid unter Kühlung 2 Mol.-Gew. Brom einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit 10%iger Natronlauge, so entsteht exo-Bromzimtsäure-bromamid $C_6H_5 \cdot C_2HBr \cdot CO \cdot NHBr$ (S. 601) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 421). Gibt man zu einer Mischung von 8 g Zimtsäureamid, gelöst in 45 g Methylalkohol, und 2,7 g Natrium, gelöst in 70 g Methylalkohol, 8,7 g Brom langsam hinzu und erhitzt die Mischung kurze Zeit auf dem Wasserbad, so entsteht α oder β-Brom-β oder α-methoxy-β-phenyl-propionsäure-amid (Syst. No. 1073) (JEFFREYS, *Am.* **22**, 42). Zimtsäureamid addiert Natriummalonester unter Bildung von 2.6-Dioxo-4-phenyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3367) (HERRMANN, VORLÄNDER, *C.* **1899** I, 730). — Physiologische Wirkung: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 459. — $Hg(C_9H_8ON)_2$. Pulverig. Wenig löslich (v. Ro.). — $C_9H_9ON + HCl$ (nicht rein erhalten). Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 123—125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Co.).

Zimtsäure-methylamid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Zimtsäure mit Benzoylchlorid, behandelt das Reaktionsprodukt mit Methylamin und Kalilauge (ORTON, *Soc.* **79**, 1355). — Platten (aus Wasser). F: 110—111° (HERRMANN, VORLÄNDER, *C.* **1899** I, 730), 111° (O.). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer Wasser und Petroläther (O.); löslich in Salzsäure (H., V.).

Zimtsäure-dimethylamid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser). F: 96°; löslich in Salzsäure (HERRMANN, VORLÄNDER, *C.* **1899** I, 730).

Zimtsäure-äthylamid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Wasser). F: 92—93°; löslich in Salzsäure (V., H., *C.* **1899** I, 730).

Zimtsäure-[β-brom-äthylamid] $C_{11}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin mit Zimtsäurechlorid und Natronlauge (ELFELDT, *B.* **24**, 3225). — Blättchen (aus Ligroin). F: 90—91°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali 2-Styryl-oxazolin $\begin{matrix} H_2C \cdot O \\ H_2C \cdot N \end{matrix} \!\!>\!\! C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4196).

Zimtsäure-diäthylamid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Nadeln oder Prismen (aus sehr verd. Alkohol). F: 66°; sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol; löslich in Salzsäure (VORLÄNDER, HERRMANN, *C.* **1899** I, 730).

Zimtsäure-[β-brom-propylamid] $C_{12}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid, bromwasserstoffsaurem β-Brom-propylamin und Natronlauge (ELFELDT, *B.* **24**, 3226). — Blättchen (aus Ligroin). F: 79—80°. — Durch Erhitzen mit Wasser oder alkoh. Kali entsteht 5-Methyl-2-styryl-oxazolin $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot O \\ H_2C \cdot N \end{matrix} \!\!>\!\! C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

Zimtsäure-[γ-brom-propylamid] $C_{12}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid, bromwasserstoffsaurem γ-Brom-propylamin und Natronlauge (ELFELDT, *B.* **24**, 3227). — Blättchen. F: 74°. — Durch Erhitzen mit alkoh. Kali entsteht 2-Styryl-pentoxazolin $H_2C \!<\! \begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} \!\!>\!\! C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

Zimtsäure-allylamid $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 75 Tln. Zimtsäure mit 50 Tln. Allylsenföl auf 120—125° (KAY, *B.* **26**, 2850). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 90—90,5°. Kp_{14}: 223—224°.

N-Cinnamoyl-carbamidsäure-äthylester, N-Cinnamoyl-urethan $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtsäureester und Natriumurethan in Äther (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 302). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, ziemlich schwer in siedendem Wasser, sehr wenig in Petroläther. — Gibt mit Brom in Chloroform N-[α.β-Dibrom-β-phenyl-propionyl]-urethan (S. 519).

N-[β-Phenyl-äthyliden]-N'-cinnamoyl-harnstoff bezw. **N-Styryl-N'-cinnamoyl-harnstoff** $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäureamid in Alkohol mittels einer neutralen Kaliumhypochloritlösung (WEERMAN, *R.* **26**, 204). — Nadeln (aus Eisessig). F: 225—226°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther; schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, unlöslich in Mineralsäuren und kaustischen Alkalien.

N-Cinnamoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{12}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus rohem Cinnamoylthiocarbimid (erhalten durch Kochen von Zimtsäurechlorid mit Bleirhodanid und Benzol) und Alkohol (DIXON, *Soc.* **67**, 1049). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, mäßig in kaltem Alkohol.

N-Cinnamoyl-thioharnstoff $C_{10}H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen von rohem Cinnamoylthiocarbimid mit alkoh. Ammoniak (DIXON, *Soc.* **67**, 1048). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215—216° (korr.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Cinnamoylaminoessigsäure, Cinnamoylglycin $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht nach Verfütterung von β-Phenyl-propionsäure im tierischen Organismus und findet sich im Harn (DAKIN, *C.* **1909** I, 654); findet sich auch nach Injektion von β-Phenyl-propionsäure oder β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (D., *C.* **1909** II, 638) oder δ-Phenyl-n-valeriansäure (D., *C.* **1909** II, 639) im Harn von Katzen; im Harn von Hunden und Katzen nach Injektion von zimtsaurem Ammonium (in Dosen von 0,25—0,50 g pro kg Körpergewicht) (D., *C.* **1909** I, 1428). Aus Cinnamoylchlorid und Glykokoll in Gegenwart von Natronlauge (D., *C.* **1909** I, 654). Aus [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-glycin und wäßr. Ammoniak (E. FISCHER, BLANK, *A.* **354**, 4). Aus Cinnamoylaminoessigsäure-äthylester (s. u.) beim Erwärmen mit Alkalilauge (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 192). — Nadeln (aus Wasser). F: 193° (K.), 192—193° (D., *C.* **1909** I, 654), 193—194°, 197° (korr.) (E. F., B.). 100 Tle. heißes Wasser lösen ca. 2 Tle., 100 Tle. heißer Alkohol ca. 4 Tle.; leicht löslich in Essigester (E. F., B.), fast unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther (D., *C.* **1909** I, 654).

Cinnamoylaminoessigsäure-äthylester, Cinnamoylglycin-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Cinnamoylaminoacetonitril (S. 589) mit alkoh. Salzsäure; man zerlegt es mit Kalilauge (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 191). — F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Cinnamoyl-glycyl-glycin $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-glycyl-glycin und 25%igem wäßr. Ammoniak, neben [α-Amino-β-phenyl-propionyl]-glycyl-glycin (E. FISCHER, *B.* **37**, 3067). Aus salz-

saurem Glycyl-glycin und Cinnamoylchlorid in alkal. Lösung bei 0° (E. F.). — Prismen (aus heißem Alkohol oder Wasser). F: 229—230° (korr.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer.

Cinnamoylaminoacetonitril, Cinnamoylglycin-nitril $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Aminoacetonitril durch Schütteln mit Zimtsäurechlorid und Natronlauge bei ca. 30° (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 191). — Blättchen (aus verd. Alkohol) oder Nadeln (aus Methylalkohol). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

Zimtsäureamidjodid $C_9H_9NI_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CI_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Zimtsäurenitril und konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2544). — Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 105° bis 110°. Unlöslich in CS_2 und Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in $CHCl_3$. — Wird durch Wasser in Zimtsäurenitril und Jodwasserstoffsäure zerlegt.

Zimtsäurenitril, Styrylcyanid $C_9H_7N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Zimtsäure mit Bleirhodanid auf 190° (KRÜSS, *B.* **17**, 1768). Aus Zimtsäureamid und PCl_5 (VAN ROSSUM, *Z.* **1866**, 362). Bei der Destillation von α-Cyan-zimtsäure im Vakuum (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 463). Aus N-Carbaminyl-isozimtaldoxim (Syst. No. 4195) und wäßr. Salzsäure (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 35). — F: 11° (v. R.), 20,5° (COND.). Kp: 254—255° (v. R.), 255—256° (KR.); Kp_{280}: 158—159° (F.); Kp_{12-13}: 134—136° (C.). D^0: 1,037 (F.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (v. R.). — Wird von Natrium in alkoh. Lösung zu γ-Phenyl-propylamin reduziert (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1128). Durch Digerieren von Zimtsäurenitril mit salzsaurem Hydroxylamin, Soda und verd. Alkohol bei 60—70° erhält man Zimtsäure-amidoxim (WOLFF, *B.* **19**, 1507). Mit konz. Jodwasserstoffsäure liefert Zimtsäurenitril Zimtsäureamidjodid (s. o.) (BILTZ, *B.* **25**, 2544). Beim Einleiten von H_2S in die alkoh. Lösung in Gegenwart von NH_3 entsteht Thiozimtsäureamid (v. R.). Zimtsäurenitril addiert Natriummalonester unter Bildung eines öligen Produktes, das bei der Zerlegung mit siedender Salzsäure β-Phenyl-glutarsäure liefert (HERRMANN, VORLÄNDER, *C.* **1899** I, 730). Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Zimtsäurenitril entsteht Benzalaceton (Bd. VII, S. 364), bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) (KOHLER, *Am.* **35**, 403). — Physiologische Wirkung: FIQUET, *C. r.* **130**, 942.

Zimtsäurenitril-bis-hydrojodid, Zimtsäureamidjodid $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CN + 2HI = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CI_2 \cdot NH_2$ s. oben.

Zimthydroxamsäure, N-Cinnamoyl-hydroxylamin $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH):N \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Zimtsäurechlorid auf salzsaures Hydroxylamin in Gegenwart von Soda, neben Dizimthydroxamsäure (S. 590); man trennt die Verbindungen durch Äther, in dem nur die Zimthydroxamsäure löslich ist (ROSTOSKI, *A.* **178**, 214). In besserer Ausbeute entsteht Zimthydroxamsäure (als Natriumsalz) bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in Methylalkohol, auf Zimtsäureäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung; man zerlegt das Salz in Eiswasser mit verd. Schwefelsäure (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 194). Das Kupfersalz wird erhalten, wenn man Zimtaldehyd und Benzolsulfhydroxamsäure $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$ in alkoh.-alkal. Lösung erwärmt, das Reaktionsprodukt mit Äther auszieht und die wäßr. Lösung mit Essigsäure und Kupferacetat versetzt (VELARDI, *G.* **34** II, 70). — Tafeln (aus Chloroform). F: 110° (R.), 111,5° (TH., P.). Unlöslich in Benzin, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Äther (R.). — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung (R.). — $NaC_9H_8O_2N + C_9H_9O_2N$. Gelbe Blättchen. Unbeständig (R.). — $KC_9H_8O_2N + C_9H_9O_2N$. Gelbe Krystalle (R.). — $CuC_9H_7O_2N$. Grüne Kryställchen (V.). — Bariumsalz. Gelbes Krystallpulver (R.). — Bleisalz. Gelblichweißer Niederschlag (R.).

Zimthydroxamsäure-acetat, O-Acetyl-N-cinnamoyl-hydroxylamin $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimthydroxamsäure durch Schütteln mit Acetanhydrid in der Kälte (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 194). — Tafeln (aus Benzol). F: 112°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas löslich in Äther und Wasser. Reagiert sauer. Gibt keine Reaktion mit $FeCl_3$ und kein unlösliches Kupfersalz. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Zimtsäure. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Äthylalkohol bezw. Methylalkohol entsteht Styryl-carbamidsäureäthylester bezw. -methylester (Bd. VII, S. 293). — $KC_{11}H_{10}O_3N$. Leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen.

Zimthydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-cinnamoyl-hydroxylamin $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimthydroxamsäure, Benzoylchlorid und K_2CO_3 in Äther in der Kälte (TH., P., *A.* **309**, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Unlöslich in Äther und Wasser. — $KC_{16}H_{12}O_3N$. Nadeln.

Zimthydroxamsäure-cinnamat, O.N-Dicinnamoyl-hydroxylamin, Dizimthydroxamsäure $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH):N\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Soda, neben Zimthydroxamsäure (ROSTOSKI, *A.* **178**, 219). — Prismen oder Blättchen. F: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, etwas leichter in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — $NaC_{18}H_{14}O_3N$. Gelbe Krystalle. — $KC_{18}H_{14}O_3N$. Gelbes Pulver. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Zimtsäure. — $AgC_{18}H_{14}O_3N$. Weißer Niederschlag. Schwärzt sich am Licht. — $Pb(C_{18}H_{14}O_3N)_2$. Gelblicher, amorpher Niederschlag.

Zimtsäureamidoxim $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Man digeriert einige Tage lang bei 60—70° Zimtsäurenitril mit salzsaurem Hydroxylamin, Na_2CO_3 und wäßr. Alkohol (WOLFF, *B.* **19**, 1507). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 93°; schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (W., *B.* **19**, 1507). — Mit Essigsäureanhydrid entsteht in der Wärme 5-Methyl-3-styryl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4493) (W., *B.* **19**, 1509). Beim Zusammenschmelzen mit Bernsteinsäureanhydrid bildet sich 3-Styryl-1.2.4-oxdiazol-propionsäure-(5) $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\lessgtr^{N-O}_{N}\geqslant C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 4590) (W., *B.* **19**, 1511). Mit Chlorameisensäureäthylester entsteht Zimtsäureamidoxim-O-carbonsäure-äthylester (s. u.) (W., *B.* **22**, 2399). Salzsaures Zimtsäureamidoxim liefert mit Kaliumcyanat Zimtsäureureidoxim (s. u.) (W., *B.* **22**, 2399). Beim Erwärmen mit Phenylisocyanat entsteht Zimtsäure-phenylureid-oxim $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (W., *B.* **22**, 2398). — $C_9H_{10}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 155° (W., *B.* **19**, 1508). — $2C_9H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Löslich in Alkohol (W., *B.* **19**, 1508).

Zimtsäureureidoxim $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(NH\cdot OH):N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Zimtsäureamidoxim-hydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (WOLFF, *B.* **22**, 2399). — Nadeln (aus Wasser). F: 158—159°. Schwer löslich in kaltem Wasser, in Ligroin, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Äther. — Zerfällt mit konz. Alkalien oder Säuren in Cyansäure und Zimtsäureamidoxim. — $2C_{10}H_{11}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch.

Zimtsäureamidoximmethyläther $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Zimtsäureamidoxims und Methyljodid in Alkohol (W., *B.* **19**, 1510). — Krystalle. F: 98°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Zimtsäureamidoximäthyläther $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (s. den vorhergehenden Artikel). — F: 83° (W., *B.* **19**, 1510). — Liefert, mit überschüssiger Salzsäure und $NaNO_2$ bei gewöhnlicher Temperatur versetzt, Zimtsäurechloridoximäthyläther (s. u.); gibt, mit 2 Mol.-Gew. Schwefelsäure und 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ unter starker Abkühlung behandelt, Nitrosylzimthydroximsäure-äthyläther (s. u.) (W., *B.* **22**, 2395, 2397).

Zimtsäureamidoximbenzoat $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Zimtsäureamidoxim in absol. Äther mit einer äther. Lösung von Benzoylchlorid (W., *B.* **19**, 1508). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äther, unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und Säuren. — Wird durch Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in 5-Phenyl-3-styryl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4497) umgewandelt.

Zimtsäureamidoxim-O-carbonsäure-äthylester, Zimtsäureamidoximkohlensäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Zimtsäureamidoxim (s. o.) in Benzol mit Chlorameisensäureäthylester (W., *B.* **22**, 2399). — Krystalle (aus Benzol). F: 101°. Schwer löslich in Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge oder beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in 5-Oxo-3-styryl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 4549).

Nitrosylzimthydroximsäure-äthyläther $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(O\cdot NO):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer stark gekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. Zimtsäureamidoximäthyläther in 2 Mol.-Gew. verd. Schwefelsäure mit 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit (W., *B.* **22**, 2395). — Nadeln (aus Äther). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Verliert leicht salpetrige Säure.

Zimtsäurechloridoximäthyläther, Cinnamenylchloridoximäthyläther, Cinnamenyläthoximchlorid $C_{11}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CCl:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht beim

Versetzen einer Lösung von Zimtsäureamidoximäthyläther (S. 590) in überschüssiger Salzsäure mit $NaNO_2$ bei gewöhnlicher Temperatur (W., *B.* **22**, 2397). — Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Ligroin, CS_2, fast unlöslich in Wasser. — Liefert mit Brom α.β-Dibrom-β-phenyl-propionylchloridoximäthyläther (S. 520).

Zimtsäurehydrazid, Cinnamoylhydrazin $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Zimtsäureäthylester in absol. Alkohol mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (MUCKERMANN, *B.* **42**, 3452; *J. pr.* [2] **83**, 523). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 101°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Löslichkeit in heißem absol. Alkohol ca. 1 : 1,5. — Das salzsaure Salz gibt in Wasser mit $NaNO_2$ das N-Nitroso-phenylpyrazolidon $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot N(NO)\cdot NH \\ H_2C \text{———} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3567). — $C_9H_{10}ON_2 + HCl$. Krystalle. Färbt sich gegen 190° gelb, schmilzt bei 201° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther.

Zimtsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-cinnamoylhydrazon $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäurehydrazid und Benzaldehyd in Alkohol (M., *B.* **42**, 3454; *J. pr.* [2] **83**, 525). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert gegen 170°, schmilzt bei 180°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

1-Cinnamoyl-semicarbazid-[α-propionsäure-äthylester]-(1) $C_{15}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 557) (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1530). — Erweicht bei 170°, schmilzt bei 178—179°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Chloroform und Alkohol. — Geht durch Erwärmen mit Kali in 3-Oxo-5-styryl-1.2.4-triazol-dihydrid-[α-propionsäure]-(1) (Syst. No. 3877) über.

1-Cinnamoyl-semicarbazid-[α-propionitril]-(1) $C_{13}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von α-Semicarbazino-propionsäurenitril (Bd. IV, S. 558) mit Zimtsäurechlorid in Essigester (B., A., *B.* **33**, 1531). — Schmilzt bei 233° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Alkohol.

Zimtsäureazid, Cinnamoylazimid $C_9H_7ON_3 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Bei 6-stdg. Schütteln von 25 g Natriumazid mit einer Lösung von 50 g Cinnamoylchlorid in 300 ccm Äther (FORSTER, *Soc.* **95**, 437). — Tafeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 86° unter Stickstoffentwicklung. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Aceton, Chloroform, kaltem Alkohol. — Beim Erwärmen in Benzol entsteht Styrylisocyanat. Alkoh. Kali hydrolysiert zu Zimtsäure und Ammoniak. Konz. Schwefelsäure entwickelt stürmisch Stickstoff.

b) ***cis-Zimtsäure*** $C_9H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ HO_2C\cdot CH \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. LIEBERMANN, *B.* **23**, 515; **25**, 91; LIEB., SCHOLZ, *B.* **25**, 951; BRUNI, GORNI, *R. A. L.* [5] **8** I, 463; PAAL, HARTMANN, *B.* **42**, 3931; BIILMANN, *B.* **43** [1910], 573.

Die cis-Zimtsäure existiert in drei Formen, der stabilen Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 68°, der metastabilen Isozimtsäure von Liebermann vom Schmelzpunkt 58° und der metastabilen Isozimtsäure von Erlenmeyer sen. vom Schmelzpunkt 42°. Nach den Beobachtungen von BIILMANN, *B.* **42**, 184; **43** [1910], 569; LIEBERMANN, *B.* **42**, 1036; LIEB., TRUCKSÄSS, *B.* **42**, 4659; **43**, 411; STOBBE, *B.* **43**, 506; **44** [1911], 2746; ST., REUSS, *B.* **44**, 2735; J. MEYER, *B.* **44**, 2966; *Z. El. Ch.* **17** [1911], 976, zeigen die Schmelzflüsse und die Lösungen der drei Formen der cis-Zimtsäure weitgehende Übereinstimmung, so daß die Existenz der drei Formen als Polymorphie der cis-Zimtsäure aufgefaßt wurde. Nach STOBBE, SCHÖNBURG, *A.* **402** [1913], 187; ST., *B.* **58** [1925], 2620, sind aber die Schmelzflüsse und die Lösungen (trotz mannigfacher Übereinstimmung) nicht identisch, und es liegt nach ihnen eine chemische Isomerie der drei cis-Zimtsäuren vor, für deren Erklärung die üblichen Formelbilder der Stereochemie nicht ausreichen. — Beziehungen zwischen Isomerie und Polymorphie, erörtert am Fall der cis-Zimtsäure-Formen: FOCK, *B.* **42**, 4527. — Deutung der drei Formen als Raumisomere: ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 329; *B.* **38**, 2562, 3496; ERL. jun., BARKOW, HERZ, *B.* **40**, 656; ERL. jun., *B.* **42**, 521; *Bio. Z.* **34** [1911], 306; **35** [1911], 149; vgl. indessen BIILMANN, *B.* **42**, 186; LIEBERMANN, TRUCKSÄSS, *B.* **42**, 4670 Anm.

Vorkommen und Bildung der cis-Zimtsäure.

Wurde aufgefunden in einem Gemisch von Säuren, das bei der hydrolytischen Spaltung der Nebenalkaloide der Cocablätter erhalten worden war (LIEBERMANN, *B.* **23**, 141; **42**, 1030); Abscheidung als Anilinsalz: LIEB., *B.* **24**, 1102; **27**, 2038. cis-Zimtsäure findet sich

neben gewöhnlicher Zimtsäure im orientalischen Storax (LIEB., B. 23, 155). — Entsteht in kleiner Menge neben viel gewöhnlicher Zimtsäure beim Erhitzen von Benzalmalonsäure auf 195° (LIEBERMANN, B. 26, 1572). Durch Reduktion von Allo-β-brom-zimtsäure mit Zinkfeile und siedendem absol. Alkohol (LIEB., SCHOLZ, B. 25, 950; MICHAEL, B. 34, 3651; vgl. LIEB., B. 36, 176; M., GARNER, B. 36, 901; LIEB., B. 42, 1028 Anm.). Neben gewöhnlicher Zimtsäure bei der Reduktion von Allo-α-brom-zimtsäure durch Zinkstaub und Alkohol (ERLENMEYER sen., A. 287, 7; ERLENMEYER jun., B. 37, 3361) bei gewöhnlicher Temperatur (MICHAEL, B. 34, 3652). Durch Reduktion von Phenylpropiolsäure mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (PAAL, HARTMANN, B. 42, 3930). Wurde in sehr kleiner Menge bei unvollständiger Oxydation des Zimtaldehyds erhalten (ERLENMEYER jun., B. 38, 2562).

Bei der Einw. ultravioletter Strahlen auf trans-Zimtsäure erhielt STOERMER (B. 42, 4869) zu 25—30% die cis-Zimtsäure vom Schmelzpunkt 58° (s. u.).

Physikalische Eigenschaften der cis-Zimtsäure[1]).

Allozimtsäure, „68°-Säure". Monoklin prismatisch (FOCK, B. 23, 2511; 24, 1104; 27, 2047; Z. Kr. 25, 342; B. 42, 1034; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 613). F: 68° (LIEB., B. 23, 2510). Destilliert im Vakuum des Kathodenlichtes bei 95° (LIEB., RIIBER, B. 33, 2402). Löst sich in ca. 50 Tln. kaltem Petroläther (Kp: 60—70°) (LIEB., B. 36, 181). Kryoskopisches Verhalten in Hydrozimtsäure: BRUNI, GORNI, R. A. L. [5] 8 I, 463. Refraktion und Dispersion in Äthylalkohol und in Benzylalkohol: BRÜHL, B. 29, 2907. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1047,0 Cal., bei konstantem Druck 1047,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, Ph. Ch. 10, 418). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,42 \times 10^{-4}$ (BJERRUM, B. 43 [1910], 572; vgl. OSTWALD, B. 24, 1106; 36, 181).

Isozimtsäure von Liebermann, „58°-Säure". Monoklin prismatisch (FOCK, B. 23, 146; SÖLLNER, B. 38, 2563, 3497; FOCK, B. 40, 658; BÖGGILD, B. 42, 186; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 614). F: 57° (LIEBERMANN, B. 23, 145), 58—59° (ERLENMEYER jun., B. 38, 2562), 58,5° (BIILMANN, B. 42, 186). Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (außer Wasser) (LIEB., B. 23, 146). Löst sich in ca. 6 Tln. kaltem Petroläther (Kp: 60—70°) (LIEB., B. 36, 181). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,41 \times 10^{-4}$ (BJERRUM, B. 43 [1910], 571; vgl. OSTWALD, B. 23, 516; 36, 181).

Isozimtsäure von Erlenmeyer sen., „42°-Säure". Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, A. 287, 7; Z. Kr. 29, 293; SÖLLNER, B. 37, 3361; BÖGGILD, B. 42, 188, 1445; FOCK, B. 42, 4663; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 614). F: 42° (aus Wasser krystallisiert), 43,5—46° (aus Petroläther krystallisiert) (ERL. sen., A. 287, 6), 37° (ERL. jun., B. 37, 3361), 41° (BIILMANN, B. 42, 187), 42° (aus Petroläther) (LIEBERMANN, B. 42, 4662). Sehr leicht löslich in Petroläther (ERL. jun., B. 37, 3361). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,38 \times 10^{-4}$ (BJERRUM, B. 43 [1910], 571).

Gegenseitige Umwandlungen der drei Formen der cis-Zimtsäure[1]).

Infolge der hohen Empfindlichkeit jeder der drei Formen gegen Krystallkeime einer anderen sind beim Arbeiten damit besondere Vorsichtsmaßregeln zu beobachten (vgl. LIEBERMANN, B. 42, 1031; BIILMANN, B. 42, 1449; LIEB., TRUCKSÄSS, B. 42, 4661). Da nicht alle Versuche mit den erst später als notwendig erkannten Kautelen ausgeführt wurden, so sind nicht alle vorliegenden Angaben über die Umwandlung im gleichen Maße verwertbar (vgl. BIILMANN, B. 44 [1911], 3157; ferner LIEBERMANN, TRUCKSÄSS, B. 42, 4661, 4665, 4672 Anm.; B. 43 [1910], 412; BIILMANN, B. 43, 570).

Umwandlungen in Gegenwart von Krystallkeimen. Durch Schmelzen der drei Formen und Impfen der bis auf Zimmertemperatur unterkühlten Schmelze mit Krystallkeimen läßt sich jede der drei Formen erhalten (BIILMANN, B. 42, 184; LIEBERMANN, B. 42, 1028; LIEBERMANN, TRUCKSÄSS, B. 42, 4662). Aus einer übersättigten Lösung der 68°-Säure in Petroläther (Kp: 60—70°) läßt sich durch Impfen die 58°-Säure erhalten, analog auch aus 58°-Säure die 68°-Säure (BII., B. 42, 1449; LIEB., B. 42, 4664).

Umwandlungen unter Ausschluß von Keimen. Beim Abkühlen der Schmelzen in Abwesenheit von Keimen auf Zimmertemperatur oder 0° entsteht bei allen Modifikationen

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen: LIEBERMANN, TRUCKSÄSS, B. 43, 411; STOBBE, B. 43, 504; BIILMANN, B. 43, 569; STOBBE, REUSS, B. 44, 2735; J. MEYER, B. 44, 2966; Z. El. Ch. 17, 976; KRUYT, B. 44, 3108; BIILMANN, B. 44, 3152; W. A. ROTH, Z. El. Ch. 18, 99; STOBBE, SCHÖNBURG, A. 402, 187; DE JONG, C. 1919 III, 821; 1922 I, 859; STOBBE, B. 58, 2620.

42°-Säure (BILLMANN, *B.* **42**, 184)[1]. Über den Einfluß der Mengenverhältnisse bei diesen Umwandlungen (insbesondere bei der Umwandlung der 68°-Säure) vgl. LIEBERMANN, *B.* **42**, 1029; BIL., *B.* **42**, 1445; LIEB., TRUCKSÄSS, *B.* **42**, 4662.

Zur Frage der Umwandlung der drei Formen bei keimfreier Krystallisation aus Petroläther (Kp: 60—70°) oder aus Wasser vgl. BILLMANN, *B.* **42**, 185, 1446, 1449; LIEBERMANN, *B.* **42**, 1035; **43** [1910], 412; LIEB., TRUCKSÄSS, *B.* **42**, 4673[2]).

LIEBERMANN (*B.* **42**, 1031) erhielt aus pulverisierter 58°-Säure im Sonnenlicht nach 10 Tagen 68°-Säure. 68°-Säure ist im diffusen Licht jahrelang unverändert haltbar (LIEB., *B.* **31**, 2095).

Umwandlungen der drei Formen der cis-Zimtsäure in trans-Zimtsäure.

trans-Zimtsäure wurde erhalten aus 58° Säure beim kurzen Erhitzen zum Sieden (LIEBERMANN, *B.* **23**, 149); aus 58°-Säure bei mehrstündigem Erwärmen mit Wasser auf 260° oder bei 4-stdg. Sieden mit Jod in CS_2-Lösung (LIEB., *B.* **23**, 512); aus allen drei Formen der cis-Zimtsäure beim kurzen Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (LIEB., *B.* **23**, 512, 2512; ERLENMEYER sen., *A.* **287**, 15); durch Belichtung der Benzollösung der 58°-Säure und der 68°-Säure in Gegenwart von Jod (LIEB., *B.* **42**, 1031 Anm.; vgl. *B.* **23**, 2512); aus der 68°-Säure in Benzollösung durch ultraviolettes Licht (STOERMER, *B.* **42**, 4870).

Chemisches Verhalten der cis-Zimtsäure.

Wird durch Kaliumpermanganat in schwach alkal. Lösung in der Kälte über Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydiert (LIEBERMANN, *B.* **23**, 153, 2512; RIIBER, *B.* **41**, 2412). Natriumamalgam in Gegenwart von Soda reduziert zu Hydrozimtsäure (LIEB., *B.* **23**, 150). cis-Zimtsäure gibt mit überschüssigem Brom in CS_2 Allozimtsäuredibromid neben viel Zimtsäuredibromid (LIEB., *B.* **23**, 151; **27**, 2039). Auf analoge Weise entstehen mit Chlor Allozimtsäuredichlorid und Zimtsäuredichlorid (LIEB., *B.* **27**, 2040). Reagiert mit bei 0° gesättigter Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure unter Bildung von β-Chlor-hydrozimtsäure bezw. β-Brom-hydrozimtsäure (LIEB., *B.* **23**, 152). Einw. von P_2O_5: BAKUNIN, *G.* **31** II, 75. Durch Einw. von kalter rauchender Schwefelsäure entsteht Truxon (s. bei α-Truxillsäure, Syst. No. 994) (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2096). Bei der Einw. von Quecksilberoxyd in verdünnter Essigsäure entsteht das innere Salz der α-Hydroxymercuri-β-oxy-β-phenyl-propionsäure

$$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CO \quad (Hg\text{—}O \text{ ring: } CH\text{—}Hg\text{—}O\text{—}CO)$$

(Syst. No. 2354) (BILLMANN, *B.* **43** [1910], 577). cis-Zimtsäure gibt bei der Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid den Methylester der cis-Zimtsäure (LIEB., *B.* **23**, 513); dieser entsteht auch bei 1-stdg. Kochen von 0,5 g cis-Zimtsäure mit 10 ccm 3% HCl enthaltendem Methylalkohol am Rückflußkühler (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 85). Läßt man cis-Zimtsäure mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure stehen, so entsteht der Methylester der trans-Zimtsäure (LIEB., *B.* **23**, 513). Geschwindigkeit der Veresterung von cis-Zimtsäure mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91; SUD., GITTINS, *Soc.* **95**, 319. cis-Zimtsäure liefert beim Stehen mit Phenol in Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure β-Phenyl-β-oxyphenyl-propionsäure (Syst. No. 1089) und 4-Phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4)

$$C_6H_4{<}^{CH(C_6H_5)-CH_2}_{O\text{———————}CO}$$

(Syst. No. 2467) (LIEB., HARTMANN, *B.* **24**, 2582). Analog verläuft die Reaktion mit Brenzcatechin und mit Resorcin (LIEB., H., *B.* **24**, 2585; **25**, 958).

Salze der cis-Zimtsäure.

Zur Identität der Salze der drei Formen der cis-Zimtsäure vgl. LIEBERMANN, TRUCKSÄSS, *B.* **42**, 4668, 4669. — $AgC_9H_7O_2$. Weißer Niederschlag (L., *B.* **23**, 149, 2512). — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (L., *B.* **23**, 149, 2510; ERLENMEYER sen., *A.* **287**, 13). Löst sich in 8 bis 10 Tln. Wasser (L., *B.* **24**, 1104 Anm.; *B.* **36**, 181; vgl. auch L., *B.* **42**, 4668). Löslichkeit in Aceton: MICHAEL, *B.* **34**, 3641; M., GARNER, *B.* **36**, 904. — $Sr(C_9H_7O_2)_2 + 3$ (?) H_2O. Krystalle (M., *B.* **34**, 3657). — $Ba(C_9H_7O_2)_2 + 1$ oder $2H_2O$. Krystalle (L., *B.* **23**, 515; **36**, 179; M., *B.* **36**, 904). Löslichkeit in Wasser, Aceton und Methylalkohol: M., *B.* **34**, 3654, 3656; vgl. L., *B.* **36**, 179; M., G., *B.* **36**, 904. — $Cd(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigte STOBBE (*B.* **44**, 2751, 2753), daß durch Abkühlung der Schmelzen aller drei Formen auf tiefe Temperaturen (—80° bis —180°) Erstarrung zu 68°-Säure erfolgt.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigte STOBBE (*A.* **402**, 199, 233), daß bei geeigneter Versuchsanordnung alle drei Formen aus Wasser oder aus Petroläther (Kp: 30—33°) unverändert umkrystallisiert werden können.

Löslichkeit in Wasser: M., *B.* **34**, 3657. — $Mn(C_9H_7O_2)_2 + 2 H_2O$. Citronengelbe Blätter. Schwer löslich in heißem Wasser (M., *B.* **34**, 3657).

Funktionelle Derivate der cis-Zimtsäure.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der cis-Zimtsäure und Methyljodid (LIEBERMANN, *B.* **23**, 149, 513; *B.* **24**, 1107; RIIBER, *B.* **41**, 2415). — Öl. $Kp_{0,10}$: 49° (R.). Refraktion und Dispersion: BRÜHL, *B.* **29**, 2907. — Gibt bei der Oxydation in alkoh. Lösung mit $KMnO_4$-Lsg. in Gegenwart von Kaliumcarbonat bei —15° bis —17° β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 121° (Syst. No. 1107) (R.). Liefert mit überschüssigem Brom in CS_2 im Dunkeln neben Zimtsäuredibromidmethylester (S. 518) 40—50% Allozimtsäuredibromidmethylester (S. 520) (L., *B.* **27**, 2039).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Refraktion und Dispersion: BRÜHL, *B.* **29**, 2907.

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO)_2O$. *B.* Man kocht 5 Tle. cis-Zimtsäure 10 Minuten lang mit 8 Tln. Essigsäureanhydrid und verjagt dann das überschüssige Essigsäureanhydrid bei höchstens 100° (LIEBERMANN, *B.* **27**, 2045). — Öl. — Geht beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren in Zimtsäureanhydrid über.

Chlorid $C_9H_7OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COCl$. *B.* Aus cis-Zimtsäure, gelöst in viel Petroläther (Kp: 60—70°), und PCl_5 in der Kälte (L., *B.* **23**, 2514). — Helles Öl. — Mit Wasser erhält man die cis-Zimtsäure (F: 57°) zurück. Geht bei längerem Aufbewahren in das Chlorid der trans-Zimtsäure über.

c) ***Substitutionsprodukte und Schwefelanaloga der β-Phenyl-acrylsäuren*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

Soweit die sterische Konfiguration der hier unter c zusammengestellten substituierten β-Phenyl-acrylsäuren bekannt geworden ist, werden darüber (zumeist in Fußnoten) Angaben gebracht. Wo keine solchen gemacht sind, sollen die auf . . . zimtsäure ausgehenden Namen nur die Struktur, nicht aber eine bestimmte Konfiguration zum Ausdruck bringen.

β-[2-Fluor-phenyl]-acrylsäure, 2-Fluor-zimtsäure $C_9H_7O_2F = C_6H_4F \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man führt 2-Amino-zimtsäure in ihr Diazoniumsulfat über und kocht dieses mit Fluorwasserstoffsäure (GRIESS, *B.* **18**, 961). — Nadeln (aus Wasser). Unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

β-[2-Chlor-phenyl]-acrylsäure, 2-Chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man führt 2-Amino-zimtsäure in ihr Diazoniumnitrat über und erwärmt dieses mit rauchender Salzsäure (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2036). Beim Schmelzen von 2-Chlorbenzalmalonsäure (STUART, *Soc.* **53**, 144). — Undeutliche gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 200°; löslich in Alkohol und Äther, weniger in heißem Benzol, fast unlöslich in Petroläther und heißem Wasser (G., H.). — Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in 2-Chlor-hydrozimtsäure umgewandelt (G., H.).

β-[3-Chlor-phenyl]-acrylsäure, 3-Chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-zimtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2038). — Undeutliche gelbliche Tafeln (aus Wasser). F: 176°. In heißem Wasser leichter löslich als die 2-Chlor-zimtsäure. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, wenig in Benzol und Petroläther.

β-[4-Chlor-phenyl]-acrylsäure, 4-Chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-zimtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2039). — Undeutlich krystallinisch, gelblich. F: 240—242°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol.

β-Chlor-β-phenyl-acrylsäure, β-Chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl:CH \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form, β-Chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl:CH \cdot CO_2H$, von MICHAEL, PENDLETON (*J. pr.* [2] **40**, 67) als „Allo-β-chlor-zimtsäure", von MULLIKEN (Dissertation [Leipzig 1890], S. 37), ferner von SUDBOROUGH, ROBERTS (*Soc.* **87**, 1843, 1849) als β-Chlor-zimtsäure bezeichnet[1]). — *B.* Aus der niedriger schmelzenden Form (S. 595) durch ca. 5-stdg. Erhitzen ohne Zusatz auf 170° oder mit etwas Jod auf 145° bis 150° (MU.). Ein Gemisch der höher und der niedriger schmelzenden Form entsteht aus

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] unter die Derivate der trans-Zimtsäure eingereiht (JAMES, *Soc.* **99**, 1620; STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624).

Phenylpropiolsäure bei mehrtägigem Stehen mit HCl in Eisessig (MI., PEND.) oder bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure (D: 1,19) auf 80—90° in geschlossenem Rohr (MU.); man trennt die beiden Stereoisomeren durch Behandeln der Kaliumsalze mit Alkohol, worin das Salz der höher schmelzenden Form schwer löslich ist. Frei von der niedriger schmelzenden Form erhält man die Säure durch Behandeln von Benzoylessigsäure-äthylester in $POCl_3$ mit $2^1/_2$ Tln. PCl_5 und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (PERKIN, *Soc.* **47**, 256; MU.). — *Darst.* Man läßt Benzoylessigsäure-äthylester auf $2^1/_2$ Mol.-Gewichte PCl_5 tropfen, erwärmt das Gemisch einige Minuten und gießt in Wasser (MU.). — Nadeln (aus Wasser), vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 143° (MU.; SUD., RO., *Soc.* **87**, 1849), 142° (PER.; MI., PEND.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin; löst sich bei 16° in 5396, bei 17° in 5120 Tln. Wasser (MI., PEND.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,8 \times 10^{-4}$ (MU.; vgl. SUD., RO., *Soc.* **87**, 1843). — Durch Reduktion mit Zinkstaub bei Gegenwart von etwas $PtCl_4$ in Eisessig entsteht trans-Zimtsäure (MU.; vgl. MI., *B.* **34**, 3659). Bei mehrstündigem Erhitzen mit viel rauchender Salzsäure auf 100° in geschlossenem Rohr entsteht unter CO_2-Abspaltung Acetophenon (MU.). Geht bei kurzem Erhitzen mit $2^1/_2$ Mol.-Gewichten wäßr. Kalilauge im Wasserbad vollständig in Phenylpropiolsäure über (MU.). Das Kaliumsalz zersetzt sich bei mehrstündigem Erhitzen seiner konz. wäßr. Lösung auf ca. 120° in geschlossenem Rohr zum Teil unter Bildung von Phenylacetylen (MU.). Esterifizierungsgeschwindigkeit: SUD., RO., *Soc.* **87**, 1849. — $KC_9H_6O_2Cl$. Nädelchen bezw. Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (MI., PEND.; MU.). Löst sich bei 19° in 389,6 Tln. 99,5 %igem Alkohol (MU.). — Silbersalz. Nädelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser (MU.). — $Ba(C_9H_6O_2Cl)_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (MI., PEND.).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch $2^1/_2$-stdg. Kochen des Silbersalzes mit überschüssigem CH_3I (MULLIKEN, Dissertation [Leipzig 1890], S. 47). — Schwach angenehm riechende Täfelchen (aus Äther). F: 25°. — Gibt mit Natriumäthylat in absol. Alkohol β-Äthoxy-zimtsäure-methylester (Syst. No. 1081).

β) ***Niedrigerschmelzende Form, Allo-β-chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl:CH \cdot CO_2H$, von MICHAEL, PENDLETON (*J. pr.* [2] **40**, 67) als „β-Chlor-zimtsäure", von MULLIKEN (Dissertation [Leipzig 1890], S. 37) als „β-Chlor-isozimtsäure", von SUDBOROUGH, ROBERTS (*Soc.* **87**, 1843, 1849) als β-Chlor-allozimtsäure bezeichnet[1]). — *B.* siehe S. 594 bei der höher schmelzenden Form. — Blättchen (aus Wasser) oder rhomboedrische Krystalle (aus Äther + Ligroin oder aus Alkohol). F: 132,5° (MI., PEND.; MU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (MI., PEND.). Löst sich bei 16° in 2789, bei 17° in 2770 Tln. Wasser (MI., PEND.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,72 \times 10^{-4}$ (MU.; vgl. SUD., RO., *Soc.* **87**, 1843). — Geht durch ca. 5-stdg. Erhitzen ohne Zusatz auf 170° zum großen Teil, durch ca. 5-stdg. Erhitzen mit etwas Jod auf 145—150° zum geringeren Teil in die höher schmelzende Form über (MU.). Bei mehrstündigem Erhitzen mit viel rauchender Salzsäure auf 100° in geschlossenem Rohr entsteht unter CO_2-Abspaltung Acetophenon (MU.). Geht beim Erhitzen mit $2^1/_2$ Mol.-Gewichten wäßr. Kalilauge im Wasserbad langsamer als die höher schmelzende Form in Phenylpropiolsäure über (MU.). Das Kaliumsalz zersetzt sich bei 5-stdg. Erhitzen seiner konz. wäßr. Lösung auf ca. 120° in geschlossenem Rohr vollständig unter Bildung von Phenylacetylen (MU.). Esterifizierungsgeschwindigkeit: SUD., RO., *Soc.* **87**, 1849. — $KC_9H_6O_2Cl$. Nädelchen (aus kalter wäßr. Lösung). Äußerst leicht löslich in kaltem Wasser (MI., PEND.). Löst sich bei 22° in 1,19 Tln. 99,5 %igem Alkohol (MU.). — $Ba(C_9H_6O_2Cl)_2 + 1^1/_2$ (?) H_2O. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (MI., PEND.).

α-Chlor-β-phenyl-acrylsäure, α-Chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form, α-Chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$[2]). *B.* Man setzt ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. chloressigsaurem Natrium und 3 Mol.-Gewichten Essigsäureanhydrid in geschlossenem Rohr ca. 20 Stdn. der Temperatur einer siedenden gesättigten Kochsalzlösung aus (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] **40**, 64; vgl. PLÖCHL, *B.* **15**, 1945). Durch Erwärmen von α-Chlor-zimtaldehyd mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (NAAR, *B.* **24**, 249). Aus Allo-α-chlor-zimtsäure (S. 596) bei Einw. des direkten Sonnenlichtes oder durch Erhitzen auf 155° (SUDBOROUGH, JAMES,

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] unter die Derivate der cis-Zimtsäure eingereiht (JAMES, *Soc.* **99**, 1621; STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624).

[2]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] unter die Derivate der trans-Zimtsäure eingereiht (STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624).

Soc. **89**, 109; vgl. MULLIKEN, Dissertation [Leipzig 1890], S. 29). Neben weniger Allo-α-chlorzimtsäure durch Einw. von wäßr. oder alkoh. Alkalien auf Zimtsäuredichlorid (S. 514) oder dessen Ester (SU., JA.; vgl. JUTZ, *B.* **15**, 788; MI., PEND.); man trennt die stereoisomeren Säuren mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der Kaliumsalze in Alkohol (JUTZ; MI., PEND.) oder der Bariumsalze in Wasser (SU., JA.). Durch 7-stdg. Kochen von α-Chlor-β-oxy-β-phenylpropionsäure (Syst. No. 1073) mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat (FORRER, *B.* **16**, 854). Bei der Zersetzung des aus Styracin (S. 585) und Chlor entstehenden Produktes mit alkoh. Kali (TOEL, *A.* **70**, 7). — Geruchlose Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* 7, 279; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 617). F: 139° (MU.), 138—139° (FO., N.), 136—137° (MI., PEND.). Schwer löslich in Ligroin (FO.), leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, löst sich bei 16° in 4230, bei 17° in 4096 Tln. Wasser (MI., PEND.), leichter löslich in siedendem Wasser (PL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,7\times10^{-4}$ (MU.; vgl. SU., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1843). — Verändert sich nicht bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° (MU.). Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Hydrozimtsäure (MU.). Liefert mit Brom α-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure (FO.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit $2^1/_2$ Mol.-Gewichten wäßr. Kalilauge im Wasserbad zum Teil unter Bildung von Phenylpropiolsäure (MU.). Geschwindigkeit der Reaktion mit KOH: SU., JA., *Soc.* **89**, 111. Das Kaliumsalz verändert sich nicht bei 5-stdg. Erhitzen seiner konz. wäßr. Lösung in geschlossenem Gefäß auf 129° (MU.). Esterifizierungsgeschwindigkeit: SU., RO., *Soc.* **87**, 1848. — $NH_4C_9H_6O_2Cl + H_2O$. Gekrümmte Nadeln (T.). — $KC_9H_6O_2Cl$. Schuppen (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). Löst sich bei 20° in 644 Tln. 99,5%igem Alkohol (MU.); schwer löslich in kaltem Wasser (MI., PEND.). — $Ba(C_9H_6O_2Cl)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (N.; vgl. T.; MI., PEND.). Schwer löslich in kaltem Wasser (MI., PEND.).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-zimtsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 113). Durch 3-stdg. Kochen des Silbersalzes mit überschüssigem CH_3I (MULLIKEN, Dissertation [Leipzig 1890], S. 27). — Prismen (aus Petroläther). F: 33—33,5° (S., J.), 32,2° (MU.). Leicht löslich in allen organischen Mitteln (S., J.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer absolutalkoh. Lösung der Säure mit HCl (MULLIKEN, Dissertation [Leipzig 1890], S. 28). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{75}: 209° (korr.).

Chlorid $C_9H_6OCl_2 = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot COCl$. *B.* Aus α-Chlor-zimtsäure mit PCl_5 (S., J., *Soc.* **89**, 113). — Nadeln (aus Petroläther). F: 32,5°. Kp_{22}: 156°. Ziemlich leicht löslich in Petroläther.

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) mit konz. wäßr. Ammoniak (S., J., *Soc.* **89**, 113). — Platten (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 121—122°.

β) ***Niedrigerschmelzende Form, Allo-α-chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO_2H$[1]. *B.* siehe S. 595 bei der höher schmelzenden Form. — Blättchen (aus Alkohol oder Wasser), Prismen (aus CS_2), Tafeln (aus Petroläther). Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **7**, 280; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 617). F: 110—111° (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] **40**, 64), 110,5° (MULLIKEN, Dissertation [Leipzig 1890], S. 24). Löst sich bei 17° in 312 Tln. Wasser (MI., PEND.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,07\times10^{-2}$ (MU.; vgl. SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **87**, 1843). — Lagert sich bei Einw. des direkten Sonnenlichts oder beim Erhitzen auf 155° in die höher schmelzende Form um (SU., JAMES, *Soc.* **89**, 109; vgl. MU.). Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Hydrozimtsäure (MU.). Wird von konz. Schwefelsäure bei 80—100° in Chlortruxon (s. u.) übergeführt (MANTHEY, *B.* **33**, 3085). Zersetzt sich beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge im Wasserbad zu einem viel geringeren Betrag als die höher schmelzende Form unter Bildung von Phenylpropiolsäure (MU.); Geschwindigkeit der Reaktion mit KOH: S., J., *Soc.* **89**, 111. Das Kaliumsalz verändert sich nicht bei 5-stdg. Erhitzen seiner konz. wäßr. Lösung im geschlossenen Gefäß auf 129° (MU.). Esterifizierungsgeschwindigkeit: SU., RO., *Soc.* **87**, 1849. — $KC_9H_6O_2Cl$. Löst sich bei 20° in 3,58 Tln. 99,5%igem Alkohol (MU.).

Chlortruxon $(C_9H_5OCl)_x$[2]. *B.* Durch Erwärmen von Allo-α-chlor-zimtsäure mit konz. Schwefelsäure auf 80—100° (MANTHEY, *B.* **33**, 3085). — Kubische Krystalle (aus Xylol). F: 290° (Zers.). Unlöslich in den gewöhnlichen Mitteln.

Amid der Allo-α-chlor-zimtsäure $C_9H_8ONCl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man setzt Allo-α-chlor-zimtsäure mit PCl_5 in Chloroform um und läßt auf das Chlorid konz.

---

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] unter die Derivate der cis-Zimtsäure eingereiht (STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624).

[2]) Vgl. hierzu die Anmerkung bei Truxon, das bei α-Truxillsäure (Syst. No. 994) eingeordnet ist.

wäßr. Ammoniak einwirken (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 114). — Nadeln (aus Benzol). F: 134°.

α.β-Dichlor-β-phenyl-acrylsäure, α.β-Dichlor-zimtsäure $C_9H_6O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$[1]. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von Phenylpropiolsäure in Chloroform (NISSEN, *B.* **25**, 2665). — Schwach riechende Blättchen (aus Chloroform mit Ligroin). F: 120—121°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser (N.). — Bei längerem Kochen mit Alkohol und Zink entsteht gewöhnliche Zimtsäure (N.). Veresterungsgeschwindigkeit: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92. — $NH_4C_9H_5O_2Cl_2$. Nadeln (N.). — $AgC_9H_5O_2Cl_2$. Nadeln, löslich in siedendem Wasser (N.).

Methylester $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CCl:CCl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol + HCl (NISSEN, *B.* **25**, 2666). — Öl.

β-[2.3.4-Trichlor-phenyl]-acrylsäure, 2.3.4-Trichlor-zimtsäure $C_9H_5O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Trichlor-benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SEELIG, *A.* **237**, 151). — Kleine Warzen (aus Alkohol). F: 185°.

β-[2.4.5-Trichlor-phenyl]-acrylsäure, 2.4.5-Trichlor-zimtsäure $C_9H_5O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.5-Trichlor-benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SEELIG, *A.* **237**, 151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200° bis 201°.

β-Chlor-β-[2.4-dichlor-phenyl]-acrylsäure, 2.4.β-Trichlor-zimtsäure $C_9H_5O_2Cl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Destillation von Hexachlor-α-truxillsäure und Hexachlor-γ-truxillsäure (Syst. No. 994) (KRAUSS, *B.* **37**, 220). — Nädelchen (aus Alkohol mit Wasser). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol. — Liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung 2.4-Dichlor-benzoesäure.

β-[2-Brom-phenyl]-acrylsäure, 2-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man führt 2-Amino-zimtsäure in ihr Diazoniumnitrat über und erwärmt dieses mit ca. 10 Tln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (GABRIEL, *B.* **15**, 2295). Aus diazotierter 2-Amino-zimtsäure mit HBr und Kupferpulver (MIERSCH, *B.* **25**, 2109). — Nadeln oder Schuppen (aus Alkohol). F: 212—212,5° (M.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig, wenig in CS_2, Chloroform und Benzol (G.). — Liefert beim Kochen mit HI und Phosphor 2-Brom-hydrozimtsäure (G.; M.).

β-[3-Brom-phenyl]-acrylsäure, 3-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man führt 3-Amino-zimtsäure in ihr Diazoniumnitrat über und erwärmt dieses mit 10 Tln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (GABRIEL, *B.* **15**, 2297). Bei 20-stdg. Erhitzen von 60 g 3-Brom-benzaldehyd mit 120 g Essigsäureanhydrid und 20 g Natriumacetat auf 140—150° am Kühler (MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1890). — Schwach gelbliche Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 178—179° (G.), 176—177° (M., R.). Löslich in Äther und heißem Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Eisessig, in heißem Benzol und Chloroform (G.). — Geht beim Kochen mit HI und Phosphor in 3-Brom-hydrozimtsäure über (G.).

β-[4-Brom-phenyl]-acrylsäure, 4-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man führt 4-Amino-zimtsäure in ihr Diazoniumchlorid über und erwärmt dieses mit 10 Tln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (GABRIEL, *B.* **15**, 2301). Durch trockne Destillation von Dibrom-α-truxillsäure (Syst. No. 994) (KRAUSS, *B.* **35**, 2932). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 248°, schmilzt bei 251—253° (G.); F: 249—251° (K.). — Durch Oxydation entsteht p-Brom-benzoesäure (K.).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln. F: 79—80° (KRAUSS, *B.* **37**, 223).

β-Brom-β-phenyl-acrylsäure, β-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot CO_2H$.

a) ***Niedrigerschmelzende Form, β-Brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot CO_2H$[1]. Über die sterische Zugehörigkeit zur trans-Zimtsäure vgl. ERLENMEYER, *A.* **287**, 21. — *B.* Aus der höher schmelzenden Form (Allo-β-brom-zimtsäure, S. 598) durch 3-stdg. Erhitzen auf 164° (ERLENMEYER, *A.* **287**, 21) oder durch mehrwöchige Einw. des Sonnenlichtes (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 1166); auch eine Lösung des Bariumsalzes der Allo-β-brom-zimtsäure scheidet bei längerer Belichtung β-brom-zimtsaures Barium ab (SUD., TH., *Soc.* **83**, 1166). Neben als Hauptprodukt entstehender Allo-β-brom-zimtsäure durch Einw. von kaltgesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure auf Phenylpropiolsäure (MICHAEL,

[1]) Hier gilt die Anm. 2 auf S. 595.

BROWNE, *B.* **20**, 552; SUD., TH., *Soc.* **83**, 1158). Als Hauptprodukt entsteht β-Brom-zimtsäure (neben weniger Allo-β-brom-zimtsäure), wenn man Phenylpropiolsäure mit einer kaltgesättigten Lösung von HBr in Eisessig bei 0° im Licht behandelt (SUD., TH., *Soc.* **83**, 1160). — Zur Trennung der Isomeren versetzt man die Lösung des Säuregemisches in wäßr. Ammoniak mit überschüssiger Bariumchloridlösung, wodurch das Bariumsalz der β-Brom-zimtsäure gefällt wird (SUD., TH., *Soc.* **83**, 1156; vgl. MI., BR.; ERL., *A.* **287**, 20). — Nadeln (aus Wasser), dicke Prismen (aus Chloroform). F: 133—134° (MI., BR.), 134° (ERL., *A.* **287**, 20), 134—135° (SUD., LLOYD, *Soc.* **73**, 87), 135° (SUD., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1850). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Benzol, wenig in CS_2, heißem Petroläther und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Petroläther und kaltem Wasser (MI., BR.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Alkohol entsteht gewöhnliche Zimtsäure (MICHAEL, *B.* **34**, 3659). Die Abspaltung von HBr beim Stehen mit wäßr. Kalilauge verläuft nach SUDBOROUGH, THOMPSON (*Soc.* **83**, 1163) viel leichter, nach MICHAEL (*B.* **34**, 4226) langsamer als bei der Allo-β-brom-zimtsäure. Esterifizierungsgeschwindigkeit: SUD., LLOYD, *Soc.* **73**, 91; SUD., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1850. — Ammoniumsalz. Flache Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (MI., BR.). — $Ba(C_9H_6O_2Br)_2$. Rhombenförmige Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 6° 0,776 Tle. Salz (MI., BR.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Brom-zimtsäure mit Alkohol und Mineralsäure (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 1158). — Öl (S., LLOYD, *Soc.* **73**, 87). — Verliert schon unter dem Einfluß kalter verd. Alkalien leicht HBr (S., TH.).

β) ***Höherschmelzende Form, Allo-β-brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$. Über die sterische Zugehörigkeit zur cis-Zimtsäure vgl. LIEBERMANN, SCHOLZ, *B.* **25**, 950; LIE., *B.* **28**, 136; ERLENMEYER, *A.* **287**, 24[1]). — *B.* Entsteht als Hauptprodukt (neben der niedriger schmelzenden Form, S. 597) beim Stehen von Phenylpropiolsäure mit kaltgesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure in der Kälte (MICHAEL, BROWNE, *B.* **19**, 1379; **20**, 552; SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 1158; vgl. ERLENMEYER, STOCKMEIER, *B.* **19**, 1936), als Nebenprodukt beim Stehen von Phenylpropiolsäure mit einer kaltgesättigten Lösung von HBr in Eisessig im Licht (SUD., TH.). In sehr geringen Mengen (neben α-Brom-zimtsäure und Allo-α-brom-zimtsäure) bei Einw. alkoh. Kalilauge auf Zimtsäuredibromid (SUD., TH.). — Trennung von der niedriger schmelzenden Form s. bei dieser. — Nadeln (aus Benzol), Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 384; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 618). F: 159° (MI., *B.* **34**, 3648), 159—160° (LIEBERMANN, *B.* **28**, 135, Anm. 3; SUD., TH.), 160° (ERL., *A.* **287**, 19). Löst sich in siedendem Wasser schwerer als die beiden α-Brom-β-phenyl-acrylsäuren unter geringer Zersetzung (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 74). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol (MI., BR., *B.* **19**, 1379), heißem Petroläther und Ligroin, leicht in Äther, Chloroform und in warmem Benzol (STOCKM.). — Lagert sich bei mehrwöchiger Einw. des Sonnenlichts zum Teil in die niedriger schmelzende Form um; auch eine Lösung des Bariumsalzes scheidet bei längerer Belichtung β-brom-zimtsaures Barium aus (SUD., TH.). Bei 3-stdg. Erhitzen auf 164° in geschlossenem Rohr geht die Säure z. T. in die niedriger schmelzende Form über, z. T. zersetzt sie sich unter Abspaltung von CO_2 und HBr (ERL., *A.* **287**, 21). Wird von Natriumamalgam und Wasser zu Hydrozimtsäure reduziert (STOCKM.). Durch Reduktion mit Zink und absol. Alkohol entsteht cis-Zimtsäure (LIEBERMANN, SCHOLZ, *B.* **25**, 950; MICHAEL, GARNER, *B.* **36**, 900, 903; SUD., TH., *Soc.* **83**, 1166); mit Zinkstaub und 96%igem Alkohol erhielt MICHAEL (*B.* **34**, 3649) außerdem etwas trans-Zimtsäure (vgl. indessen SUD., TH.). Allo-β-brom-zimtsäure addiert Brom unter Bildung von α.β.β-Tribrom-hydrozimtsäure (STOCKM.; MI., BR., *B.* **19**, 1380). Unterwirft man das Natriumsalz in schwach sodaalkalischer Lösung der Wasserdampfdestillation, so zersetzt es sich unter Bildung von Phenylacetylen; außerdem entstehen α-Brom-styrol und Phenylpropiolsäure (STOCKM.). Beim Stehen mit wäßr. Kalilauge wird Allo-β-brom-zimtsäure nach MICHAEL (*B.* **34**, 4226) rascher, nach SUDBOROUGH, THOMPSON, (*Soc.* **83**, 1163) ca. 40mal langsamer zersetzt als β-Brom-zimtsäure. Beim Erwärmen mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure auf 80° im geschlossenen Rohr entsteht Acetophenon (STOCKM.). Liefert beim Destillieren mit P_2O_5 im Vakuum Bromindon (Bd. VII, S. 384) (LANSER, *B.* **32**, 2477; SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2426). Löst sich langsam in kalter konz. Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser zum größten Teil unverändert wieder aus; läßt man die Lösung in konz. Schwefelsäure 6 Stdn. stehen und gießt dann auf Eis, so erhält man Benzoylessigsäure (Syst. No. 1290) und ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) (STOCKM.). Veresterungsgeschwindigkeit: SUD., LLOYD, *Soc.* **73**, 86; SUD., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1851. — Ammoniumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (MI., BR., *B.* **19**, 1379). — $Ba(C_9H_6O_2Br)_2 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser (MI., BR., *B.* **19**, 1379).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Prismen. F: 58°; mäßig löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther, Chloroform und CS_2 (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 87).

---

[1]) *Hier gilt die Anm. 1 auf S. 596.*

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5I (MICHAEL, BROWNE, *B.* **20**, 551). — Flüssig. Kp_{15}: 150—152° (M., B.). — Verliert bei Einw. von Alkalien viel weniger leicht HBr als *β*-Brom-zimtsäureäthylester (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 1157).

α-Brom-β-phenyl-acrylsäure, α-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form, α-Brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$[1]). Über die sterische Zugehörigkeit zur trans-Zimtsäure vgl. ERLENMEYER, *B.* **23**, 3130; *A.* **287**, 4, 11; LIEBERMANN, *B.* **28**, 136; SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 668. — *B.* Aus der niedriger schmelzenden Form (Allo-*α*-brom-zimtsäure, S. 600) durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 203—204° (SUD., TH., *Soc.* **83**, 686; vgl. MICHAEL, *B.* **34**, 3648; **36**, 902, Anm. 2), auch durch mehrwöchige Einw. des Sonnenlichts (SUD., TH., *Soc.* **83**, 685); *α*-brom-zimtsaures Barium krystallisiert aus, wenn eine wäßr. Lösung von allo-*α*-brom-zimtsaurem Barium längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt wird (SUD., TH., *Soc.* **83**, 685); ferner geht die Allo-*α*-brom-zimtsäure bei 14-tägigem Stehen ihrer mit HCl gesättigten Eisessiglösung nahezu vollständig in *α*-Brom-zimtsäure über (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 60). Entsteht neben als Hauptprodukt gebildeter Allo-*α*-brom-zimtsäure und sehr geringen Mengen Allo-*β*-brom-zimtsäure (SUD., TH., *Soc.* **83**, 1155) bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf Zimtsäuredibromid, am besten in der Kälte (SUD., TH., *Soc.* **83**, 673; vgl. GLASER, *A.* **143**, 330; BARISCH, *J. pr.* [2] **20**, 177; KINNICUTT, *Am.* **4**, 26). Beim Stehen von Zimtsäuredibromid mit methylalkoholischer Trimethylaminlösung entstehen *α*-Brom-zimtsäure und Allo-*α*-brom-zimtsäure ungefähr im Verhältnis 1 : 2 (JAMES, SUD., *Soc.* **95**, 1544). In überwiegender Menge entsteht *α*-Brom-zimtsäure, in geringerer Allo-*α*-brom-zimtsäure, wenn man die Ester des Zimtsäuredibromids mit 2 Mol.-Gewichten alkoh. Kalilauge erhitzt (SUD., TH., *Soc.* **83**, 676; vgl. KI.). Neben Allo-*α*-brom-zimtsäure entsteht *α*-Brom-zimtsäure durch Erwärmen von Zimtsäuredibromid-äthylester mit überschüssigem kaltgesättigtem wäßr. Ammoniak auf 45° und Verseifen des entstandenen Estergemisches mit alkoh. Kalilauge (BAUCKE, *R.* **15**, 130). *α*-Brom-zimtsäure entsteht auch beim Erhitzen von Allozimtsäuredibromid (LIEBERMANN, *B.* **27**, 2043). Als Hauptprodukt beim Behandeln von Allozimtsäuredibromid-methylester oder -äthylester mit 2 Mol.-Gewichten alkoh. Kalilauge in der Kälte (J., SUD., *Soc.* **95**, 1543). Neben anderen Produkten beim Kochen der *α.α.β*-Tribrom-hydrozimtsäure (S. 520) mit Wasser (KI., *Am.* **4**, 26; KI., PALMER, *Am.* **5**, 385). Aus Phenylpropiolsäure und HBr in Benzol, CS_2 oder Chloroform, in den beiden ersten Fällen als fast ausschließliches Reaktionsprodukt, im letzten Fall neben *β*-Brom-zimtsäure und Allo-*β*-brom-zimtsäure (SUD., TH., *Soc.* **83**, 1160). — Zur Trennung von *α*-Brom-zimtsäure und Allo-*α*-brom-zimtsäure benutzt man die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze in Wasser; das Salz der *α*-Brom-zimtsäure ist sehr wenig, dasjenige der Allo-*α*-brom-zimtsäure leicht löslich (SUD., TH., *Soc.* **83**, 673).

Vierseitige Nadeln (aus Wasser). F: 130—131° (GL.), 131° (BA.; SUD., TH., *Soc.* **83**, 673), 131—132° (LIEBERMANN, *B.* **27**, 135), 132° (KI., PA.). Destilliert bei vorsichtigem Erhitzen zum größten Teil unzersetzt (GL.). In jedem Verhältnis löslich in Alkohol, viel weniger in Äther (GL.). In heißem Wasser viel schwerer löslich als die Allo-*α*-brom-zimtsäure (KI.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9{,}3\times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 278; vgl. *J. pr.* [2] **32**, 367; MICHAEL, *Am.* **39**, 9 Anm. 2). Löst sich nahezu völlig unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser zum größten Teil wieder aus (LEUCKART, *B.* **15**, 17). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Benzaldehyd (ERLENMEYER, *B.* **23**, 3130). Wird in wäßr. Suspension durch Natriumamalgam zu Hydrozimtsäure reduziert (GL.). Durch Kochen mit Zink und Alkohol wird die *α*-Brom-zimtsäure erheblich schwieriger reduziert als die Allo-*α*-brom-zimtsäure; dabei entsteht trans-Zimtsäure (LIEBERMANN, *B.* **28**, 135; ERLENMEYER sen., *A.* **287**, 12). Leichter erfolgt die Reduktion zu Zimtsäure durch Zink und Eisessig unter Zusatz von etwas wäßr. Platinchloridlösung (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 357). Brom wird in CS_2 im Dunkeln langsam addiert unter Bildung von *α.α.β*-Tribrom-*β*-phenyl-propionsäure (S. 520) (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 65; vgl. GL.; KI.). *α*-Brom-zimtsäure verbindet sich mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 8-tägigem Stehen zu Zimtsäuredibromid; bei 2-stdg. Erhitzen mit kaltgesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure auf 120° im geschlossenen Rohr entstehen *ω*-Brom-styrol und Phenylacetaldehyd und andere Produkte (STOCKM.). Läßt sich durch Kochen mit alkoh. Kalilauge in Phenylpropiolsäure überführen (GLASER, *A.* **154**, 146). Spaltet bei der Einw. von Alkalien viel leichter HBr ab als Allo-*α*-brom-zimtsäure (SUD., TH., *Soc.* **83**, 1155). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kalilauge: SUD., JAMES, *Soc.* **89**, 110. Wird durch alkoh. Salzsäure viel leichter esterifiziert als Allo-*α*-brom-zimtsäure; Esterifizierungsgeschwindigkeit: SUD., LLOYD, *Soc.* **73**, 86; SUD., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1850.

---

[1]) Hier gilt die Anm. 2 auf S. 595.

$NH_4C_9H_6O_2Br$. Platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol (GLASER, *A.* **143**, 333). — $AgC_9H_6O_2Br$. Blättchen (aus Wasser) (GL.). — $Ba(C_9H_6O_2Br)_2$. Rhombenförmige Blättchen (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (GL.).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-zimtsäure mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91). Durch Destillieren von Allo-α-brom-zimtsäure-methylester unter gewöhnlichem Druck (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* **20**, 1383). — Kp_{14}: 158,5—159,5° (A., SE.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-zimtsäure, Alkohol und HCl (BARISCH, *J. pr.* [2] **20**, 184). Beim Destillieren des Allo-α-brom-zimtsäure-äthylesters unter gewöhnlichem Druck (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* **20**, 1384). — Flüssig. Kp: 293,5—295,5°; $Kp_{29,5}$: 186,5—188,5°; Kp_{10}: 159—160,5° (A., S.). — Bei mehrstündigem Stehen der Lösung in kalter konz. Schwefelsäure entsteht Benzoylessigsäureäthylester (MICHAEL, BROWNE, *B.* **19**, 1392). Geht bei 24-stdg. Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak in α-Brom-zimtsäure-amid über (RUHEMANN, *Soc.* **61**, 279). Beim Erhitzen mit KCN und Alkohol auf 150° entsteht ein Produkt, welches beim Kochen mit alkoh. Kalilauge eine Säure vom Schmelzpunkt 161° (Phenylbernsteinsäure ?) liefert (BARISCH, *J. pr.* [2] **20**, 186; vgl. RÜGHEIMER, *B.* **14**, 431; ALEXANDER, *A.* **258**, 67, 84). Einw. von Phenylhydrazin führt in heftiger Reaktion zu $C_6H_5\cdot N\langle{}^{N-C=CH\cdot C_6H_5}_{N-CO}$ (Syst. No. 3877) (RUH.). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid werden α-Brom-β.β-diphenyl-propiophenon und α-Brom-β.β-diphenyl-propionsäure-äthylester gebildet (KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 39).

Chlorid $C_9H_6OClBr = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot COCl$. *B.* Aus α-Brom-zimtsäure und aus Allo-α-brom-zimtsäure und PCl_5 (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* **20**, 1386). — Flüssig. Kp_{12}: 152,4° bis 152,8°. — Wird von Wasser in α-Brom-zimtsäure umgewandelt.

Amid $C_9H_8ONBr = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Brom-zimtsäure-äthylester durch 24-stdg. Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak (RUHEMANN, *Soc.* **61**, 279). Aus α-Brom-zimtsäure-chlorid mit überschüssigem wäßr. Ammoniak (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* **20**, 1387). Aus dem Methylester oder dem Äthylester des Zimtsäuredibromids durch langes Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak in geschlossenem Rohr (BAUCKE, *R.* **15**, 132). — Blättchen (aus Wasser). *F*: 118,5—119°; schwer löslich in heißem Wasser (A., S.).

β) ***Niedrigerschmelzende Form, Allo-α-brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ [1]). Über die sterische Zugehörigkeit zur cis-Zimtsäure vgl. ERLENMEYER sen., *B.* **23**, 3130; *A.* **287**, 5; LIEBERMANN, *B.* **28**, 136; SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 668. — *B.* siehe S. 599 bei der höher schmelzenden Form. — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Chloroform). Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 382; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 618). F: 120° (GLASER, *A.* **143**, 336; BARISCH, *J. pr.* [2] **20**, 179), 121° (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 54). Leicht löslich in Alkohol, CS_2, Benzol und kochendem Wasser (GL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,44\times 10^{-2}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 278; vgl. *J. pr.* [2] **32**, 367; MICHAEL, *Am.* **39**, 9 Anm. 2), $1,0\times 10^{-2}$, bei 50°: $6,9\times 10^{-3}$, bei 99°: $2,7\times 10^{-3}$ (SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 520). — Allo-α-brom-zimtsäure lagert sich bei 10 Minuten langem Erhitzen auf ca. 150° zum geringen Teil, bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 203—204° zum größten Teil in die höher schmelzende Form um (SUD., TH., *Soc.* **83**, 686; vgl. GL.). Lagert sich bei mehrwöchiger Einw. des Sonnenlichtes z. T. in die höher schmelzende Form um; nahezu quantitativ erfolgt die Umlagerung bei längerer Belichtung einer wäßr. Lösung des Bariumsalzes (SUD., TH., *Soc.* **83**, 685). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Benzaldehyd (ERL., *B.* **23**, 3130). Natriumamalgam reduziert zu Hydrozimtsäure (GL.). Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol führt in der Kälte zu einem Gemisch von trans-Zimtsäure mit weniger cis-Zimtsäure (ERL. sen., *A.* **287**, 7; vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **37**, 3361), während bei 100° nur trans-Zimtsäure entsteht (MICHAEL, *B.* **34**, 3652). Addiert Brom ohne Lösungsmittel (KINNICUTT, PALMER, *Am.* **5**, 384) oder in CS_2 (STOCKM.) unter Bildung von α.α.β-Tribrom-β-phenyl-propionsäure. Allo-α-brom-zimtsäure geht bei 14-tägigem Stehen ihrer mit HCl gesättigten Eisessiglösung nahezu vollständig in α-Brom-zimtsäure über (STOCKM.). Auch beim Stehen mit HBr in Eisessig und Destillieren der Reaktionsprodukte mit Wasser erhält man α-Brom-zimtsäure, außerdem (als Zersetzungsprodukte von intermediär entstandener α.β-Dibrom-hydrozimtsäure) α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073), ω-Brom-styrol und Phenylacetaldehyd (STOCKM.). Erhitzt man Allo-α-brom-zimtsäure mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure auf 120° in geschlossenem Rohr und destilliert mit Wasserdampf, so erhält man neben anderen Produkten ω-Brom-styrol, α-Brom-styrol, Styroldibromid, Phenylacetaldehyd, Zimtsäure und α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (STOCKM.). Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit gelber, beim Stehen

[1]) Hier gilt die Anm. 1 auf S. 596.

in dunkelbraun übergehender Farbe; das beim Eingießen der Lösung in Wasser ausfallende Produkt enthält Bromtruxon (s. u.) und eine aus Nitrobenzol-Eisessig in gelben, oberhalb 260° schmelzenden Nadeln krystallisierende Säure (LEUCKART, *B.* **15**, 17; MANTHEY, *B.* **32**, 2475). Läßt sich durch Kochen mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge in Phenylpropiolsäure überführen (BARISCH, *J. pr.* [2] **20**, 181). Spaltet bei Einw. von Alkalien viel schwerer HBr ab als α-Brom-zimtsäure (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 1155). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kalilauge: SUD., JAMES, *Soc.* **89**, 111. Beim Erhitzen mit verd. Kalilauge auf 180° in geschlossenem Rohr entstehen CO_2, HBr und ein bromfreies Öl (GL.). Bei 1-stdg. Kochen mit 3%igem methylalkoholischem Chlorwasserstoff entsteht Allo-α-brom-zimtsäure-methylester (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 86). Die Geschwindigkeit der Veresterung durch Methylalkohol + HCl ist erheblich geringer als die der α-Bromzimtsäure (SUD., L.; SUD., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1850). — $KC_9H_6O_2Br$. Zerfließliche Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol (GL.). — $AgC_9H_6O_2Br$. Krystallinisch. Ziemlich löslich in kaltem Wasser; zerfällt beim Kochen mit Wasser (GL.). — Bariumsalz. Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (GL.).

Bromtruxon $(C_9H_5OBr)_x$[1]. *B.* Durch Einw. kalter konz. Schwefelsäure auf Allo-α-brom-zimtsäure (MANTHEY, *B.* **32**, 2475; vgl. LEUCKART, *B.* **15**, 17). — Weiße Blättchen (aus Chloroform). Schmilzt nicht bis 275° (M., *B.* **32**, 2475). — Wird von Jodwasserstoffsäure + Phosphor bei 180° in Truxen (Bd. V, S. 752) übergeführt (M., *B.* **32**, 2476). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei Gegenwart von etwas Platinchlorid ein Gemisch von Truxon (s. bei α-Truxillsäure, Syst. No. 994) und eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_2$ (s. u.) (M., *B.* **33**, 3082).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_2$. (Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt.) *B.* Neben Truxon durch Reduktion von Bromtruxon (s. o.) mit Zinkstaub in Eisessig (MANTHEY, *B.* **33**, 3082; vgl. LEUCKART, *B.* **15**, 17; M., *B.* **32**, 2475). — Nädelchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 127° (L.; M., *B.* **33**, 3082). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (L.), löslich in Eisessig und Benzol (M., *B.* **33**, 3082). — Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure in Eisessig entsteht Truxon (M., *B.* **33**, 3083). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rosenroter Farbe (L.; M., *B.* **33**, 3082).

Methylester der Allo-α-brom-zimtsäure $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Allo-α-brom-zimtsäure mit 3%igem methylalkoholischem Chlorwasserstoff (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 86, 91). Aus dem Silbersalz der Säure und CH_3I (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* **20**, 1383). — Flüssig. Kp_{11}: 145—147° (A., S.). — Wandelt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in α-Brom-zimtsäure-methylester um (A., S.).

Äthylester der Allo-α-brom-zimtsäure $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Allo-α-brom-zimtsäure und C_2H_5I (MICHAEL, BROWNE, *B.* **20**, 551). — Kp_{30}: 173—174° (M., BR.), 176,5—177° (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* **20**, 1384). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in α-Brom-zimtsäure-äthylester über (A., S.).

α-oder β-Brom-β-phenyl-acrylsäure-bromamid, exo-Brom-zimtsäure-bromamid $C_9H_7ONBr_2 = C_6H_5\cdot C_2HBr\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Man versetzt Zimtsäureamid allmählich unter Kühlung mit 2 Mol.-Gewichten Brom und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 421). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (Zers.). Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

α.β-Dibrom-β-phenyl-acrylsäure, α.β-Dibrom-zimtsäure $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form, α.β-Dibrom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$, von ROSER, HASELHOFF (*A.* **247**, 139) als „α-Dibromzimtsäure" bezeichnet[2]). Über die sterische Zugehörigkeit zur trans-Zimtsäure vgl. LIEBERMANN, *B.* **31**, 2096; LANSER, *B.* **32**, 2477; GLAWE, *B.* **35**, 2936. — *B.* Ein Gemisch der beiden Formen wird erhalten, wenn man Phenylpropiolsäure in Chloroform mit 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung behandelt; man verdunstet nach einigem Stehen die Lösung, löst den Rückstand in wenig $CHCl_3$ und versetzt die erwärmte Lösung mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung; es scheiden sich dann zunächst Tafeln der höher schmelzenden Form und hierauf Nadeln der niedriger schmelzenden Form ab (RO., H.). Läßt sich von der niedriger schmelzenden Form auch durch zweimalige Behandlung des Gemisches mit konz. Schwefelsäure befreien (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2096; vgl. RO., H.). — Tafeln (aus Chloroform mit Petroläther). F: 139° (RO., H.), 137—138° (LIE.), 136—137° (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 961). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (RO., H.), schwer löslich in heißem Ligroin (RU., C.). — Geht bei Einw. von Brom in Chloroform zum

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung bei Truxon, das bei α-Truxillsäure (Syst. No. 994) eingeordnet ist.
[2]) Hier gilt die Anm. 2 auf S. 595.

Teil in die niedriger schmelzende Form über (Ro., H.). Ist gegen kalte konz. Schwefelsäure sehr beständig; erst bei wochenlangem Stehen mit dieser bildet sich etwas 2.2-Dibrom-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 698); beim Erwärmen mit 6 Tln. konz. Schwefelsäure auf 110° löst sich die Säure unter SO_2-Entwicklung, und beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt 2.2-Dibrom-indandion-(1.3) aus (GLAWE, *B.* **35**, 2937). Gibt beim Destillieren mit P_2O_5 im Vakuum 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 385) (LANSER, *B.* **32**, 2477). Wird bei 1-stdg. Kochen mit 3%igem methylalkoholischem Chlorwasserstoff nur zum geringen Teil verestert (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92).

β) ***Niedrigerschmelzende Form, Allo-α.β-dibrom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2Br_2$ = C_6H_5·CBr:CBr·CO_2H, von ROSER, HASELHOFF (*A.* **247**, 139) als „β-Dibromzimtsäure" bezeichnet[1]). Über die sterische Zugehörigkeit zur cis-Zimtsäure vgl. LIEBERMANN, *B.* **31**, 2096; LANSER, *B.* **32**, 2477; GLAWE, *B.* **35**, 2936. — *B.* Bildung aus Phenylpropiolsäure s. bei der höher schmelzenden Form. Entsteht aus der höher schmelzenden Form durch teilweise Umlagerung bei Einw. von Brom in Chloroform (Ro., H.). — Gelbe Prismen. Rhombisch (?) (MÜLLER, *B.* **25**, 2665 Anm.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 618). F: 100° (Ro., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig (Ro., H.) und in heißem Ligroin (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 961), schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (Ro., H.). — Wird durch Brom nicht verändert (Ro., H.). Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (Ro., H.); gießt man die Lösung nach 2-stdg. Stehen in Wasser, so scheidet sich 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 385) ab (Ro., H.; G.), während durch ca. 20-stdg. Einw. der konz. Schwefelsäure 2.2-Dibrom-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 698) entsteht (G.). Wird bei 1-stdg. Kochen mit 3%igem methylalkoholischem Chlorwasserstoff zum geringen Teil, aber doch stärker als die höher schmelzende Form verestert (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92).

α.β-Dibrom-β-phenyl-acrylsäure-äthylester, α.β-Dibrom-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_2Br_2$ = C_6H_5·CBr:CBr·CO_2·C_2H_5 (sterische Einheitlichkeit fraglich). *B.* Man läßt auf eine Lösung von Phenylpropiolsäure-äthylester in Tetrachlorkohlenstoff Brom im direkten Sonnenlicht einwirken (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 960). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 174—174,5°. D_{17}^{17}: 1,6209. — Beim Verseifen mit Kalilauge entstehen beide stereoisomeren α.β-Dibrom-zimtsäuren (s. o.).

β-[2-Jod-phenyl]-acrylsäure, 2-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I$ = C_6H_4I·CH:CH·CO_2H. *B.* Man führt 2-Amino-zimtsäure in ihr Diazoniumnitrat über und erwärmt dieses mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2037). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 212—214°. Verhält sich analog der 2-Chlor-zimtsäure.

m-Tolylester $C_{16}H_{13}O_2I$ = C_6H_4I·CH:CH·CO_2·C_6H_4·CH_3. *B.* Aus 2-Jod-zimtsäure und m-Kresol in Benzol durch Erhitzen mit $POCl_3$ (KALLE & Co., D. R. P. 105242; *C.* **1900** I, 704). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

β-[3-Jod-phenyl]-acrylsäure, 3-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I$ = C_6H_4I·CH:CH·CO_2H. *B.* Aus 3-Amino-zimtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2039). — F: 181—182° (Zers.). Wenig löslich in Wasser, leichter in Benzol und Ligroin und besonders in heißem Alkohol.

m-Tolylester $C_{16}H_{13}O_2I$ = C_6H_4I·CH:CH·CO_2·C_6H_4·CH_3. *B.* Durch Erhitzen von 3-Jod-zimtsäure mit m-Kresol und $POCl_3$ in Benzol (KALLE & Co., D. R. P. 105242; *C.* **1900** I, 704). — Prismen (aus Alkohol). F: 40—41°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ligroin und Alkohol, sehr leicht in Äther, Aceton und Benzol.

β-[4-Jod-phenyl]-acrylsäure, 4-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I$ = C_6H_4I·CH:CH·CO_2H. *B.* Aus 4-Amino-zimtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2037). — Gelbliche, undeutlich krystallinische Masse. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 255°.

m-Tolylester $C_{16}H_{13}O_2I$ = C_6H_4I·CH:CH·CO_2·C_6H_4·CH_3. *B.* Durch Erhitzen von 4-Jod-zimtsäure mit m-Kresol und $POCl_3$ in Benzol (KALLE & Co., D. R. P. 105242; *C.* **1900** I, 704). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 85—86°.

β-Jod-β-phenyl-acrylsäure, β-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I$ = C_6H_5·CI:CH·CO_2H.

α) ***Niedrigerschmelzende Form, β-Jod-zimtsäure*** $C_9H_7O_2I$ = C_6H_5·CI:CH·CO_2H[2]). *B.* Ein Gemisch der niedriger und der höher schmelzenden Form wird bei 1-tägigem Stehen von Phenylpropiolsäure mit kalter konz. Jodwasserstoffsäure erhalten; man trennt

[1]) Hier gilt die Anm. 1 auf Seite 596.

[2]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch JAMES (*Soc.* **103**, 1374) unter die Derivate der trans-Zimtsäure eingereiht.

die Isomeren mit kaltem CS_2 (MICHAEL, *B.* **34**, 3659). — Schwach grünlichgelbe Blätter (aus verd. Alkohol), die sich am Licht rasch gelblichbraun färben. F: 127—129°. Leicht löslich in CS_2, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und warmem Alkohol entsteht gewöhnliche Zimtsäure.

β) ***Höherschmelzende Form, Allo-β-jod-zimtsäure*** $C_9H_7O_2I = C_6H_5\cdot CI:CH\cdot CO_2H$ [1]. *B.* s. o. bei der niedriger schmelzenden Form. — Schwach grünliche Krystalle (aus Alkohol), die sich am Licht rasch braun färben. F: 186—188° (Zers.) (MICHAEL, *B.* **34**, 3659). Schwer löslich in kaltem CS_2, Alkohol und Wasser. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und warmem Alkohol entsteht nur gewöhnliche Zimtsäure.

α-Jod-β-phenyl-acrylsäure, α-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I = C_6H_5\cdot CH:CI\cdot CO_2H$ [2]. *B.* Aus dem Pyridinsalz, welches beim längeren Stehen einer Lösung von 8 g Zimtsäure in 4 g Pyridin mit einer kalten Lösung von 5 g Jod in 100 ccm Alkohol entsteht, durch Erhitzen mit 2%iger Natronlauge und Ansäuern des Filtrates mit schwefliger Säure (ORTOLEVA, *G.* **29** I, 506). — Weiße, an der Luft sich gelblich färbende Nadeln (aus Benzol). F: 160° bis 162°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — $KMnO_4$ wird schon in der Kälte reduziert. Durch Erwärmen mit Natronlauge entsteht Benzoylessigsäure. Das Silbersalz (glänzende Schuppen) zersetzt sich bei 154° unter Bildung von CO_2, Jodsilber und Phenylacetylen. — $Ca(C_9H_6O_2I)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Farblose Nadeln.

α.β-Dijod-β-phenyl-acrylsäure, α.β-Dijod-zimtsäure $C_9H_6O_2I_2 = C_6H_5\cdot CI:CI\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 Tln. Phenylpropiolsäure in CS_2 mit 1 Tl. FeI_3 und läßt 10 Tage mit einer Lösung von Jod in CS_2 stehen (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* **24**, 4113; PERATONER, *G.* **22** II, 77). Aus phenylpropiolsaurem Kalium (JAMES, SUDBOROUGH, *Soc.* **91**, 1040) oder Natrium (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 152) und Jod-Jodkaliumlösung. Aus phenylpropiolsaurem Kalium mit KI und $CuSO_4$ in wäßr. Lösung (J., SU.). — Weiße Blätter (aus verd. Alkohol unter Zusatz von etwas SO_2) oder Tafeln (aus CS_2). Färbt sich am Licht (PE.). Monoklin (FOCK, *B.* **24**, 4114). F: 171° (LIE., SA.), 172° (PE.; J., SU.). — Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entstehen Zimtsäure und Phenylpropiolsäure (LIE., *B.* **25**, 2667 Anm.). Das Silbersalz zerfällt beim Erwärmen auf ca. 70° unter Bildung von Phenyljodacetylen (Bd. V, S. 513) (LIE., SA.). Durch Erhitzen der Säure mit Wasser auf 110° im geschlossenen Rohr entsteht α.β-Dijod-styrol (Bd. V, S. 478); bei 140° werden α.β.β-Trijodstyrol und Acetophenon gebildet (PE.). Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120° im geschlossenen Rohr wird 1.3.5-Triphenyl-benzol (Bd. V, S. 737) gebildet (PE.). α.β-Dijod-zimtsäure wird bei 1-stdg. Kochen mit 3%igem methylalkoholischem Chlorwasserstoff nur zu einem sehr geringen Betrag verestert (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92). — $NaC_9H_5O_2I_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in verd. Sodalösung (LIE., SA.). — $Ca(C_9H_5O_2I_2)_2$. Blättchen (LIE., SA.).

Methylester $C_{10}H_8O_2I_2 = C_6H_5\cdot CI:CI\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure-methylester und Jod in CS_2 (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* **24**, 2589). — Blättchen (aus Alkohol mit Wasser). F: 77°.

β-[3-Nitroso-phenyl]-acrylsäure, 3-Nitroso-zimtsäure $C_9H_7O_3N = ON\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert m-Nitro-zimtsäure in Alkohol mittels Zinkstaub und Eisessig zur Hydroxylaminosäure und gibt die erhaltene Lösung zu einer auf 40—60° erwärmten Eisenchloridlösung (ALWAY, BONNER, *Am.* **32**, 396). — Weiße Nadeln (aus Alkohol), zersetzt sich bei 230° ohne zu schmelzen. Die Lösungen sind grün gefärbt.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_3N = ON\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem 3-Nitro-zimtsäureäthylester in Alkohol durch Reduktion zum Hydroxylamino-säureester mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgende Oxydation mittels einer auf 40—60° erwärmten $FeCl_3$-Lösung (A., B., *Am.* **32**, 397). — Hellgrüne rhombenförmige Platten (aus Alkohol). F: 65—66° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen sind grün gefärbt.

β-[4-Nitroso-phenyl]-acrylsäure, 4-Nitroso-zimtsäure $C_9H_7O_3N = ON\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert 4-Nitro-zimtsäure in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig und gibt die Lösung der entstandenen Hydroxylaminosäure zu einer 40—60° warmen 10%igen $FeCl_3$-Lösung (A., B., *Am.* **32**, 393). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Schwärzt sich

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch JAMES (*Soc.* **103**, 1374) unter die Derivate der cis-Zimtsäure eingereiht.

[2]) Die Konstitution dieser Säure und ihre Zugehörigkeit zur trans-Reihe wurden nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] durch JAMES (*Soc.* **103**, 1370) ermittelt; vgl. auch BOUGAULT, *C. r.* **163**, 365; *Bl.* [4] **21**, 246.

beim Erhitzen über 220°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol und Eisessig; wird nach mehrtägigem Stehen in Alkohol unlöslich.

Methylester $C_{10}H_9O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. ALWAY, GORTNER, *Am.* **32**, 401. — *B.* Man reduziert 4-Nitro-zimtsäuremethylester in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig zum Hydroxylamino-zimtsäure-methylester und oxydiert diesen mit einer auf 40—60° erwärmten $FeCl_3$-Lösung (ALWAY, BONNER, *Am.* **32**, 395). — Citronengelbe Nadeln. F: 111—112° (A., B.). Die beim Schmelzen erhaltene grüne Masse färbt sich im Sonnenlicht nach einigen Tagen gelb, ohne den Schmelzpunkt zu verändern (A., B.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Molekulargröße vgl. ALWAY, GORTNER, *Am.* **32**, 401. — *B.* Man reduziert 4-Nitro-zimtsäure-äthylester mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung zum Hydroxylaminosäureester und oxydiert diesen mit einer auf 40—60° erwärmten $FeCl_3$-Lösung (A., BONNER, *Am.* **32**, 394). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 72—73° zu einer grünen Flüssigkeit; löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig mit grünlichgelber Farbe (A., B.).

β-[2-Nitro-phenyl]-acrylsäure, 2-Nitro-zimtsäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 830). Entsteht neben der 4-Nitro-zimtsäure beim Auflösen von 1 Tl. Zimtsäure in 5 Tln. Salpetersäure (48° Bé) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 126). Neben Homoanthroxansäure (Syst. No. 4308) aus 2-Nitro-phenylpropiolsäure bei der Einw. von Zinkstaub in mit Salmiak versetztem wäßr. Ammoniak bei 40° unter Überleiten von Wasserstoff (HELLER, TISCHNER, *B.* **42**, 4561). Durch Einw. von Phosgen und Pyridin auf β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1073) (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3643). Aus 2-Nitro-benzalaceton (Bd. VII, S. 367) durch Erwärmen mit ca. 3%iger Lösung von unterchlorigsaurem Alkali (Höchster Farbw., D. R. P. 21162; *Frdl.* **1**, 29). Durch ½-stdg. Erwärmen von [2-Nitro-benzal]-anilin mit Malonsäure in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2609). — *Darst.* Man trägt im Lauf einer Stunde 50 g fein gepulverte Zimtsäure in 250 g auf 0° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,48) ein und verdünnt dann mit Eiswasser; das so erhaltene Rohprodukt ist ein Gemisch von 4-Nitro-zimtsäure mit etwas weniger 2-Nitro-zimtsäure (MÜLLER, *A.* **212**, 126; vgl. BEIL., KUHL.; DREWSEN, *A.* **212**, 150). Zur Trennung der Isomeren suspendiert man das trockne Rohprodukt in 8 Tln. absol. Alkohol und leitet einen raschen Chlorwasserstoffstrom ein, wobei innerhalb einer Stunde alles in Lösung geht; beim Erkalten scheidet sich der 4-Nitro-zimtsäure-äthylester ab (DREW.; vgl. MORGAN, *Chem. N.* **36**, 269; *J.* **1877**, 788; MÜ.), der in kaltem Alkohol fast unlöslich ist, während der 2-Nitro-zimtsäure-äthylester darin sehr leicht löslich ist, in der Mutterlauge bleibt und durch Krystallisation aus Alkohol bei freiwilliger Verdunstung gereinigt wird (BEIL., KUHL.). Durch Nitrieren von Zimtsäureäthylester mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure in der Kälte erhält man ein Gemisch annähernd gleicher Teile 2- und 4-Nitro-zimtsäure-äthylester, das man durch Erwärmen mit Alkohol und Erkaltenlassen der Lösung trennt (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 125). Zur Verseifung versetzt man ein Gemisch von 150 g des zerriebenen 2-Nitro-zimtsäure-esters und 375 g Wasser mit 750 g konz. Schwefelsäure, schüttelt, versetzt die erhaltene Lösung nochmals mit 750 g H_2SO_4 und fällt schließlich durch Eingießen in viel kaltes Wasser (E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 265); auch durch kurzes Kochen mit einem Gemisch gleicher Teile konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser läßt sich der Ester verseifen (DREW.).

Nädelchen (aus Alkohol). F: 237° (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* **13**, 2060; KN.), 240° (BAEYER, *B.* **13**, 2257); schmilzt bei 240,5—241,5° unter teilweiser Sublimation (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 830). Färbt sich am Licht oberflächlich intensiv rot (FRIED., OSTERMAIER, *B.* **14**, 1918). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol (BEIL., KUHL.). 1 Liter absol. Alkohol löst bei 25° 2,07 g (KAILAN, *M.* **28**, 1164). 2-Nitro-zimtsäure bindet bei 14° 1½ Moleküle, bei —15° 2½ Moleküle Ammoniak (KORCZYŃSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1909**, 623, 627; *C.* **1909** II, 805). — Wird von Chromsäuregemisch zu 2-Nitro-benzoesäure oxydiert (BEIL., KUHL.). Durch Eingießen der heißen ammoniakalischen Lösung von 1 Tl. Säure in eine mit Ammoniak übersättigte siedende Lösung von 9 Tln. krystallisiertem Eisenvitriol erhält man 2-Amino-zimtsäure (GABRIEL, *B.* **15**, 2294); letztere entsteht auch bei der Reduktion mit $FeSO_4$ unter Zusatz von $Ba(OH)_2$ (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* **13**, 2061; E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 266). Schmilzt man 2-Nitro-zimtsäure mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz von Eisenfeile, so resultiert Indol (BAEYER, EMMERLING, *B.* **2**, 680; BEIL., KUHL.). Durch Kochen mit wäßr. Schwefelammonium und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure wird Carbostyril (Syst. No. 3114) gebildet (CHIOZZA, *A.* **83**, 118). Einw. von Zinn und Salzsäure führt zu Carbostyril, außerdem entsteht α.β-Dioxy-β-[2-amino-phenyl]-propionsäure (?) (Syst. No. 1912) (MORGAN, *Chem. N.* **36**, 269; *J.* **1877**, 788; vgl. BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 115). Bei der elektrolytischen

Reduktion einer Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 3-Oxy-6-amino-zimtsäure (Syst. No. 1911) (GATTERMANN, *B.* **27**, 1936; BAYER & Co., D. R. P. 82445; *Frdl.* **4**, 60). Aus der Lösung von 2-Nitro-zimtsäure in verd. Natronlauge oder in Sodalösung erhält man durch Einleiten von Chlor die α-Chlor-β-oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1073) und ω-Chlor-2-nitro-styrol (BAEYER, *B.* **13**, 2261; D. R. P. 11857; *Frdl.* **1**, 129; LIPP, *B.* **17**, 1070). 2-Nitro-zimtsäure liefert bei Einw. von flüssigem oder dampfförmigem Brom im Dunkeln (nicht im Licht) α.β-Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure (BAEYER, *B.* **13**, 2257; D. R. P. 11857; *Frdl.* **1**, 128; vgl. MÜLLER, *A.* **212**, 128). Die Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff bei 100° führt zu β-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure (EINHORN, *B.* **16**, 2208). Die Lösung der 2-Nitro-zimtsäure in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Stehen oder gelinden Erwärmen blau (charakteristisch) (BAEYER, *B.* **13**, 2257). 2-Nitro-zimtsäure wird bei 1-stdg. Kochen mit 3%igem methylalkoholischer Salzsäure zu ca. 60% verestert (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91). Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol in Gegenwart von HCl: KAILAN, *M.* **28**, 1164. 2-Nitro-zimtsäure gibt mit Thiophenol in Gegenwart von HCl-haltigem Eisessig bei 110° ein (nicht rein dargestelltes) Sulfid, das bei der Oxydation 2-Nitro-β-phenylsulfon-hydrozimtsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1073) liefert (POSNER, *B.* **40**, 4792). — $Ca(C_9H_6O_4N)_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln; ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser (BEIL., KUHL.). — $Ba(C_9H_6O_4N)_2 + 4H_2O$. Hellgelbe mikroskopische Nadeln; in kochendem Wasser weniger löslich als das Calciumsalz (BEIL., KUHL.).

Methylester $C_{10}H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol + HCl (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 131; SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91). Neben 4-Nitro-zimtsäure-methylester aus Zimtsäuremethylester mit rauchender Salpetersäure; man trennt die Isomeren mit Äther (WAHL, *C. r.* **132**, 695). — Weiße Nädelchen (aus Wasser). F: 72—73° (B., K.), 73° (S., L.). Sehr leicht löslich in siedendem, weniger in kaltem Alkohol, schwer in siedendem Wasser (B., K.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel 2-Nitrozimtsäure (S. 604). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **3**, 74; BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **19**, 316; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 619). F: 42° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 131), 43,5° (BRU.), 44° (BAEYER, *B.* **13**, 2257). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in warmem Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 (BEI., K.). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium Carbostyril und Oxycarbostyril (Syst. No. 3114) (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* **14**, 1916; vgl. MORGAN, *Chem. N.* **36**, 269). Wird in heißer alkoh. Lösung von Sn und HCl zu 2-Amino-zimtsäureester reduziert, während mit Zinkstaub und HCl in kaltem Alkohol Hydrocarbostyril gebildet wird (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* **15**, 1422). Mit Brom in warmem CS_2 entsteht α.β-Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure-äthylester (MÜLLER, *A.* **212**, 129).

Chlorid $C_9H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Nitro-zimtsäure und PCl_5 in $POCl_3$ (E. FISCHER, KUZEL, *B.* **16**, 34). — Krystallinisch. F: 64,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

Amid $C_9H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die Benzollösung des Chlorids (PSCHORR, *B.* **31**, 1295). — Nadeln (aus Wasser). F: 185° (korr.). Löslich in ca. 100 Tln. Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Benzol, Essigester, Chloroform, Äther, unlöslich in Ligroin.

Nitril $C_9H_6O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 2-Nitro-zimtsäureamid mit Thionylchlorid in Benzollösung (PSCHORR, *B.* **31**, 1295). — *Darst.* Durch Destillation gleicher Mengen 2-Nitro-zimtsäure-amid und P_2O_5 im Vakuum (P.). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 92° (korr.). Kp_{7-8}: 194—196°. Löslich in ca. 460 Tln. Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin, sonst leicht löslich.

β-**[3-Nitro-phenyl]-acrylsäure, 3-Nitro-zimtsäure** $C_9H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 10 Tln. 3-Nitro-benzaldehyd mit 14 Tln. Essigsäureanhydrid und 6 Tln. Natriumacetat unter Rückfluß (R. SCHIFF, *B.* **11**, 1782; TIEMANN, OPPERMANN, *B.* **13**, 2060). Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure durch Erwärmen mit alkoh. Ammoniak, Verdampfen des Alkohols und Erhitzen des Rückstands oder durch Erwärmen mit aromatischen Aminen in Alkohol (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2610). — Nädelchen (aus Alkohol). Farblos (SCH.). F: 196—197° (SCH.; T., O.; KAILAN, *M.* **28**, 1171), 200—201° (korr.) (KA.). 1 Liter absol. Alkohol löst bei 25° 10,0 g Säure (KA.). Elektrolytisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 101. 3-Nitro-zimtsäure bindet bei 14° ein Molekül, bei —15° $1^1/_2$ Moleküle gasförmiges Ammoniak (KORCZYŃSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1909**, 623, 627; *C.* **1909** II, 805). — Geht durch Oxydation in 3-Nitro-benzoesäure über (SCH.). Durch Reduktion mit salzsaurem Zinnchlorür, mit Eisenvitriol und Bariumhydroxyd (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* **13**, 2064) oder mit Eisenvitriol und überschüssigem Ammoniak (GABRIEL, *B.* **16**, 2038 Anm.) entsteht 3-Amino-zimtsäure (Syst. No. 1906). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgende Oxydation der entstandenen

Hydroxylamino-zimtsäure mit $FeCl_3$ erhält man 3-Nitroso-zimtsäure (ALWAY, BONNER, *Am.* **32**, 396). Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 6-Amino-cumarin (Syst. No. 2643) (GATTERMANN, *B.* **27**, 1937; BAYER & Co., D. R. P. 82445; *Frdl.* **4**, 60). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung unter Verwendung von Platinelektroden m-Azoxyzimtsäure (Syst. No. 2214); als Nebenprodukt entsteht bis zu $25^0/_0$ der Theorie (je nach dem Stromüberschuß) 3-Amino-zimtsäure und sehr wenig 3-Amino-hydrozimtsäure (MARIE, *C. r.* **140**, 1248). Mit einem unter 0° abgekühlten Gemisch von 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) und 5 Tln. konz. Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von CO_2 m.ω-Dinitro-styrol (Bd. V, S. 480) (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 233). Beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht β-Brom-3-nitro-hydrozimtsäure (PRAUSNITZ, *B.* **17**, 596). 3-Nitro-zimtsäure wird durch 1-stdg. Kochen mit $3^0/_0$iger methylalkoholischer Salzsäure fast vollständig verestert (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91). Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol in Gegenwart von HCl: KAILAN, *M.* **28**, 1171. — $AgC_9H_6O_4N$. Fast unlöslich in Wasser (SCH.).

Methylester $C_{10}H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der Säure mit $3^0/_0$iger methylalkoholischer Salzsäure (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 85, 91). — Hellgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 123—124°. Schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, CS_2, leicht in Chloroform und Benzol.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + HCl (R. SCHIFF, *B.* **11**, 1783). — Weiße Spieße (aus Alkohol), Prismen (aus Essigsäure). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **19**, 317; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 619). F: 78—79° (R. SCH.), 78,5° (B.). — Liefert mit Salpeter-Schwefelsäure 3.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 235).

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{20}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Diäthylamino-äthylalkohol mit 3-Nitro-zimtsäure-chlorid oder 3-Nitro-zimtsäure-methylester (Höchster Farbw., D. R. P. 187593; *C.* **1907 II**, 1131). — Das Hydrochlorid bildet Blättchen (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Wasser.

β-[4-Nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Nitro-zimtsäure $C_9H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 22 g 4-Nitro-benzaldehyd mit 30 g Essigsäureanhydrid und 10 g Natriumacetat auf 180° (ALWAY, BONNER, *Am.* **32**, 392). Aus 4-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure durch Erwärmen mit alkoh. Ammoniak, Verdampfen des Alkohols und Erhitzen des Rückstandes oder durch Erwärmen mit Anilin in Alkohol (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2612). *B.* und *Darst.* durch Nitrieren von Zimtsäure und Trennung von 2-Nitro-zimtsäure s. bei letzterer, S. 604; vgl. dazu MITSCHERLICH, *J. pr.* [1] **22**, 193. — Prismen (aus Alkohol). Schwach gelbstichig weiß (MI.). F: 285—286° (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* **13**, 2059), 287° (KN.), 288° (DREWSEN, *A.* **212**, 151). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und noch schwerer in siedendem Wasser oder Äther (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 127), fast unlöslich in kaltem Wasser (MI.), unlöslich in Petroläther und CS_2 (BEIL., KUHL.). 1 Liter absol. Alkohol löst bei 25° 0,97 g (KAILAN, *M.* **28**, 1179). Elektrolytisches Leitvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 101. 4-Nitro-zimtsäure bindet bei 13° ein Molekül gasförmiges Ammoniak (KORCZYŃSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1909**, 624, 627; *C.* **1909 II**, 805). — Geht durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in 4-Nitro-benzoesäure über (BEIL., KUHL.). Reduktion mit Eisenvitriol und Bariumhydroxyd führt zu 4-Amino-zimtsäure (TIE., OPP.). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgende Oxydation der erhaltenen Hydroxylamino-zimtsäure mit $FeCl_3$ entsteht 4-Nitroso-zimtsäure (AL., BO.). Bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung unter Verwendung von Platinelektroden liefert 4-Nitro-zimtsäure je nach den Bedingungen p-Azoxyzimtsäure und 4-Amino-hydrozimtsäure oder kleine Mengen 4-Nitro-hydrozimtsäure (MARIE, *C. r.* **140**, 1248). Einw. von Chlor auf die kalte sodaalkalische Lösung führt zu α-Chlor-β-oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1073) (BEIL., KUHL.). Brom reagiert in Dampfform oder in flüssigem Zustand mit 4-Nitro-zimtsäure unter Bildung von α.β-Dibrom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (DR.). Beim Behandeln von 4-Nitro-zimtsäure mit Salpeterschwefelsäure entsteht unterhalb —10° 4.α-Dinitro-zimtsäure, bei ca. 0° bis +10° 4.ω-Dinitro-styrol (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* **229**, 224). Durch Behandlung von 96,5 g 4-Nitrozimtsäure mit einer Lösung von 135 g Salpeter in 1300 g konz. Schwefelsäure bei 45—55° läßt sich 4-Nitro-benzaldehyd erhalten (BASLER, *B.* **16**, 2714). Durch 1-stdg. Kochen mit $3^0/_0$iger methylalkoholischer Salzsäure wird 4-Nitro-zimtsäure fast vollständig verestert (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 85, 91). Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol in Gegenwart von HCl: KAILAN, *M.* **28**, 1179. — $KC_9H_6O_4N$. Prismen (aus heißer Kalilauge); sehr leicht löslich in Wasser (KOPP, *C. r.* **53**, 636; *J.* **1861**, 419). — $AgC_9H_6O_4N$. Gelblichweiß, unlöslich in Wasser (KOPP). — $Mg(C_9H_6O_4N)_2 + 6H_2O$. Gelblichweiße Warzen, ziemlich leicht löslich in Wasser (KOPP). — $Ca(C_9H_6O_4N)_2$. Krystallisiert nach KOPP (*C. r.* **53**, 636) mit $3H_2O$, nach BEILSTEIN, KUHLBERG (*A.* **163**, 127) mit $2H_2O$; Nadeln (aus Wasser). Löst sich nach dem Trocknen sehr schwer in siedendem Wasser (BEIL., KUHL.). — $Sr(C_9H_6O_4N)_2 + 5H_2O$. Gelbliche

Kryställchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser (KOPP). — $Ba(C_9H_6O_4N)_2 + 3H_2O$. Gelbliche Nädelchen (aus Wasser) (KOPP; BEIL., KUHL.). — $Hg(C_9H_6O_4N)_2$. Bräunlicher Niederschlag (KOPP). — $2Hg(C_9H_6O_4N)_2 + HgCl + 3H_2O$. Krystallinisch (KOPP). — Verbindung mit Schwefelsäure $C_9H_7O_4N + H_2SO_4$. *B.* Durch Lösen von 4-Nitrozimtsäure in 96%iger Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 352).

Methylester $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-zimtsäure mit Methylalkohol bei Gegenwart von H_2SO_4 oder HCl (KOPP, *C. r.* **53**, 636; *J.* **1861**, 420; SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 85, 91). Neben 2-Nitro-zimtsäure-methylester aus Zimtsäuremethylester mit rauchender Salpetersäure (WAHL, *C. r.* **132**, 695). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 161° (K.), 160° (S., L.). Siedet bei 281—286°, beginnt gegen 200° zu sublimieren (K.). Schwer löslich in Alkohol (K.), fast unlöslich in Äther (S., L.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäure durch Sättigen der alkoh. Lösung mit HCl (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 128) oder durch Kochen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (MITSCHERLICH, *J. pr.* [1] **22**, 194; ALWAY, BONNER, *Am.* **32**, 394). Neben 2-Nitro-zimtsäure-äthylester durch Nitrieren von Zimtsäureäthylester mit kalter Salpeterschwefelsäure (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 125). — Weiße Nadeln (durch Destillation mit Wasserdampf), sechsseitige Tafeln (aus Essigsäure). Triklin pinakoidal (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **19**, 317; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 620. F: 138,5° (BEIL., K.), 141—142° (A., Bo.). Langsam flüchtig mit Wasserdampf (A., Bo.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (BEIL., K.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurden 4-Amino-zimtsäure und polymeres 4-Amino-styrol (Syst. No. 1709) erhalten (BENDER, *B.* **14**, 2360; vgl. KOMPPA, Dissertation [Helsingfors 1893], S. 42; *B.* **26** Ref., 677). Beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff auf 100° entsteht β-Brom-4-nitro-hydrozimtsäure (BASLER, *B.* **16**, 3002).

Anhydrid $C_{18}H_{12}O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO)_2O$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitro-zimtsäure mit Phosphoroxychlorid (CHIOZZA, *A.* **86**, 261; *A. ch.* [3] **39**, 213). — Gelbliches Pulver. Wenig löslich in Äther. — Liefert mit wäßr. Ammoniak 4-Nitro-zimtsäureamid und 4-nitro-zimtsaures Ammonium.

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäure-chlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 187593; *C.* **1907** II, 1131). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Äther). F: 44°. — Hydrochlorid. Hellbräunliche Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Amid $C_9H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Anhydrid und Ammoniak (CHIOZZA, *A. ch.* [3] **39**, 214; *J.* **1853**, 433). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich von 150° ab. F: 155—160°. Siedet bei 260° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

β-[5-Chlor-2-nitro-phenyl]-acrylsäure, 5-Chlor-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 10 Tln. 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd mit 14 g Essigsäureanhydrid und 6 g Natriumacetat auf 145° (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 153). — Farblose, am Licht rötlich werdende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174—175°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — $Cu(C_9H_5O_4NCl)_2 + 1^1/_2H_2O$. Grünliche Warzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_9H_5O_4NCl$. Nädelchen (aus verd. Alkohol), löslich in heißem Wasser, Alkohol und Ammoniak. — $Ca(C_9H_5O_4NCl)_2 + 1^1/_2H_2O$. Krystallpulver. Löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_9H_5O_4NCl)_2 + H_2O$. Weißes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, löslich in heißem Wasser und Essigester.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-zimtsäure mit Alkohol + HCl (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 155). — Farblose Nadeln. F: 62°. Äußerst löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser.

α-Chlor-β-[2-nitro-phenyl]-acrylsäure, α-Chlor-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des α-Chlor-2-nitro-zimtaldehyds mit CrO_3 in Eisessig (NAAR, *B.* **24**, 250). — Nädelchen (aus Wasser). F: 201—202°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Chlor-β-[3-nitro-phenyl]-acrylsäure, α-Chlor-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des α-Chlor-3-nitro-zimtaldehyds mit CrO_3 in Eisessig (NAAR, *B.* **24**, 252). — Weiße Nädelchen (aus Wasser). F: 205—207°.

α-Chlor-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäure, α-Chlor-4-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Chlor-4-nitro-zimtaldehyd mit CrO_3 in Eisessig (NAAR, *B.* **24**, 250). Beim Erhitzen von α-Chlor-β-oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1073) mit Salzsäure (D: 1,1) auf 180° (LIPP, *B.* **19**, 2646). — Nädelchen (aus

Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 224° (L.), 219—220° (Zers.) (N.). — Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, etwas in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

β-[5-Brom-2-nitro-phenyl]-acrylsäure, 5-Brom-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei 7—8-stdg. Erhitzen von 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd mit 15,5 g Essigsäureanhydrid und 7 g Natriumacetat auf 145° (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 148). — Nadeln (aus verd. Alkohol), die sich am Licht röten. F: 171°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

α-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-acrylsäure, α-Brom-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Aus α-Brom-2-nitro-zimtaldehyd mit CrO_3 in Eisessig (NAAR, *B.* **24**, 251). — Nädelchen (aus Wasser). F: 211—212° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser.

α-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-acrylsäure, α-Brom-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ [2]). *B.* Aus dem α-Brom-3-nitro-zimtaldehyd mit CrO_3 in Eisessig (NAAR, *B.* **24**, 252). — Nädelchen (aus Wasser). F: 211—213°.

α-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäure, α-Brom-4-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form*** $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ [3]). *B.* Beide Formen entstehen teils als Kaliumsalze, teils als Äthylester, wenn man 50 g α.β-Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure-äthylester (S. 524) in 200 g Alkohol mit einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 50 g Alkohol behandelt; man trennt die Säuren durch Krystallisation aus Wasser, die Ester durch Krystallisation aus Alkohol (MÜLLER, *A.* **212**, 124). Die höher schmelzende Form entsteht auch durch Oxydation des α-Brom-4-nitro-zimtaldehyds mit CrO_3 in Eisessig (NAAR, *B.* **24**, 250). — Gelbliche Nädelchen (aus Wasser). F: 205° (M.), 205—206° (N.). Fast unlöslich in kaltem CS_2, schwer löslich in kaltem Wasser und in heißem CS_2, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Petroläther und $CHCl_3$ (M.). — Das Bariumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, $BaBr_2$ und 4-Nitro-phenylacetylen (M.). — $Ba(C_9H_5O_4NBr)_2$. Gelblich, krystallinisch (M.).

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der höher schmelzenden α-Brom-4-nitro-zimtsäure mit Alkohol + HCl (MÜLLER, *A.* **212**, 133, 136). Eine weitere Bildung s. o. bei der Säure. — Schwach gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und CS_2; in kaltem Alkohol etwas weniger löslich als der Ester der niedriger schmelzenden Säure.

β) ***Niedrigerschmelzende Form*** $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ [3]). *B.* s. o. bei der höher schmelzenden Form. — F: 146°; leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in heißem Schwefelkohlenstoff; in kaltem Wasser viel leichter löslich als die höher schmelzende Säure (MÜLLER, *A.* **212**, 137). — Das Bariumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, $BaBr_2$ und 4-Nitro-phenylacetylen (M.). — $Ba(C_9H_5O_4NBr)_2$. Gleicht dem Bariumsalz der höher schmelzenden Säure (M.).

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der niedriger schmelzenden α-Brom-4-nitro-zimtsäure mit Alkohol + HCl (MÜLLER, *A.* **212**, 136). Eine weitere Bildung s. bei der höher schmelzenden Säure. — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (?) (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **6**, 136; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 620). F: 63° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und CS_2 (M.).

α.β-Dibrom-β-[2-nitro-phenyl]-acrylsäure, α.β-Dibrom-2-nitro-zimtsäure $C_9H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt auf 2-Nitro-phenylpropiolsäure luftverdünnten Bromdampf einwirken, bis die Gewichtszunahme 2 Atomen Brom entspricht, oder behandelt 2-Nitro-phenylpropiolsäure in Benzol mit überschüssigem Brom (HELLER, TISCHNER, *B.* **42**, 4567). — Nadeln (aus Toluol). F: 222° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, etwas schwerer in Benzol, sehr wenig in Chloroform und Wasser.

α.β-Dibrom-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, α.β-Dibrom-4-nitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_9O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-phenyl-

---

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] unter die Derivate der trans-Zimtsäure eingereiht (REICH, CHANG, *Helv. chim. Acta* **3**, 238).

[2]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] unter die Derivate der trans-Zimtsäure eingereiht (REICH, *Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [4] **45**, 200, 208).

[3]) Die höher schmelzende Form wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] unter die Derivate der trans-Zimtsäure, die niedriger schmelzende Form unter die Derivate der cis-Zimtsäure eingereiht (REICH, CHANG, *Helv. chim. Acta* **3**, 236).

propiolsäure-äthylester und Bromdampf (DREWSEN, *A.* **212**, 157). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85—86°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Ligroin.

β-[2.4-Dinitro-phenyl]-acrylsäure, 2.4-Dinitro-zimtsäure $C_9H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 10 g 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit 10 g Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid auf 160° (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **23**, 535). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser oder Toluol). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, heißem Wasser und Benzol. — Wird durch Sn und HCl zu 7-Amino-carbostyril (Syst. No. 3423) reduziert. Addiert langsam 2 Atome Brom. Wird durch Salpeterschwefelsäure in der Kälte nicht verändert. — Die Salze verpuffen beim Erhitzen in trocknem Zustande. — $AgC_9H_5O_6N_2$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser), schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_5O_6N_2)_2$ (bei 120°). Gelbliche Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-zimtsäure mit Alkohol + HCl (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **23**, 536). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

α-Nitro-β-[3-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, 3.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 3-Nitro-zimtsäure-äthylester in Salpeterschwefelsäure (1 Tl. Salpetersäure, D: 1,5, 2 Tle. konz. Schwefelsäure) unterhalb 20° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 235). — Dicke Tafeln (aus Äther). Triklin (GROTH, *A.* **229**, 235). Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den übrigen Mitteln (F., L.). — Liefert mit Sn und HCl ein sehr unbeständiges Reduktionsprodukt (F., L.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in CO_2, Alkohol, Nitromethan und 3-Nitro-benzaldehyd (F., L.). Beim Kochen mit Salzsäure wird Hydroxylamin gebildet (F., L.). Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht 3.α-Dinitro-β-äthoxy-hydrozimtsäure-äthylester (Syst. No. 1073) (F., L.).

α-Nitro-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäure, 4.α-Dinitro-zimtsäure $C_9H_6O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt eine Lösung von 1 Tl. 4-Nitro-zimtsäure in konz. Schwefelsäure in 7 Tle. Salpeterschwefelsäure ein, so daß die Temperatur nicht über —10° steigt (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* **229**, 224). — Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Nur bei tiefer Temperatur beständig. Die wäßr. Lösung zersetzt sich schon bei 0° unter Bildung von CO_2 und p.ω-Dinitro-styrol.

Methylester $C_{10}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäure-methylester mit Salpeterschwefelsäure (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* **229**, 211). — Krystalle (aus Äther). F: 127°; zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, etwas schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Einw. von NH_3 in Äther: F., M., *A.* **229**, 216.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt, die Temperatur unter 30° haltend, 4-Nitro-zimtsäure-äthylester in ein Gemisch von 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) und 4 Tln. konz. Schwefelsäure ein und gießt schließlich auf Eis (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* **229**, 210; vgl. F., *B.* **14**, 2576; ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 224). — Tafeln (aus Äther). F: 109—110°; zersetzt sich bei höherem Erhitzen (F., M.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, etwas schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser und Ligroin (F., M.). — Wird von CrO_3 und Eisessig glatt zu 4-Nitro-benzoesäure oxydiert; mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig oder mit Salpeterschwefelsäure entsteht 4-Nitro-benzaldehyd (F., M.). Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure entstehen 4.α-Diamino-hydrozimtsäure und 4-Amino-benzylcyanid (F., M.). Verbindet sich nicht mit Brom, bildet mit 1 Mol. HBr ein krystallinisches, sehr leicht wieder zerfallendes Produkt (F., M.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Alkohol, Nitromethan und 4-Nitro-benzaldehyd (F., M.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in CO_2, 4-Nitro-benzaldehyd, Alkohol, Hydroxylamin und andere Produkte (F., M.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 110° werden CO, CO_2 und 4-Nitro-benzaldoxim gebildet (F., M.). Beim Kochen mit verd. Sodalösung werden 4-Nitro-benzaldehyd, 4-Nitro-benzoesäure, $NaNO_2$ und eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_3N_2$(?), [hellgelbe Blättchen (aus Aceton); F: 188°] gebildet (F., M.). Liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol 4.α-Dinitro-β-äthoxy-hydrozimtsäure-äthylester (F., M.).

Monothiozimtsäure, Thiozimtsäure $C_9H_8OS = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot SH$ oder $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CS \cdot OH$. *B.* Aus Cinnamoylchlorid und Bleimercaptid $Pb(S \cdot C_2H_5)_2$ entsteht Thiozimtsäureäthylester, ein über 250° unter teilweiser Zersetzung siedendes Öl; durch Kochen mit alkoh. KSH wird daraus das in Warzen krystallisierende Kaliumsalz KC_9H_7OS gebildet (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* **1868**, 359).

Dicinnamoyldisulfid $C_{18}H_{14}O_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot S-]_2$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und N.N'-Dimethyl-thiuramdisulfid-natrium (vgl. Bd. IV, S. 72) in äther. Lösung

(v. BRAUN, *B.* **36**, 2272). — Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: 139°. — Färbt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt rot. Wird beim Kochen mit Alkali zersetzt.

Thiozimtsäureamid $C_9H_9NS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(SH):NH$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von H_2S in eine mit NH_3 versetzte alkoh. Lösung von Zimtsäurenitril (ROSSUM, *Z.* **1866**, 362). — Goldgelbe Blätter oder Nadeln. F: 112° (KRÜSS, *B.* **17**, 1768).

2. ***α-Phenyl-acrylsäure, Atropasäure*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Spaltung von Atropin (Syst. No. 3108) mit Barytwasser bei 100°, neben Tropin und Tropasäure (KRAUT, *A.* **128**, 281; vgl. auch LOSSEN, *A.* **138**, 236; KR., *A.* **148**, 237; FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 147). In geringer Menge beim Erhitzen von Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (LO., *A.* **131**, 43; **133**, 370; **138**, 230; KR., *A.* **133**, 97; **148**, 240). Entsteht beim Kochen von β-Chlor-hydratropasäure (S. 525) mit Natronlauge (SPIEGEL, *B.* **14**, 237, 1352; vgl. LADENBURG, RÜGHEIMER, *A.* **217**, 112). Durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat auf α-Brom-hydratropasäure (S. 525) (RÜ., *B.* **14**, 447). Durch 30 Minuten langes Erhitzen von Atrolactinsäure (α-Oxy-α-phenyl-propionsäure, Syst. No. 1073) mit 15 Tln. rauchender Salzsäure (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 766; *Bl.* [4] **3**, 1032) oder von Äthylätheratrolactinsäure mit 30°/₀iger Salzsäure (LA., RÜ., *A.* **217**, 113, 109). Aus Tropasäure (β-Oxy-α-phenyl-propionsäure) durch Barytwasser bei 130° (LO., *A.* **138**, 235), oder durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge (O. HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 287). Atropasäureäthylester entsteht bei der Destillation von α-Brom-α-phenyl-acetessigester mit Wasserdampf (DIMROTH, EBLE, *B.* **39**, 3928).

Blätter (aus wäßr. Alkohol), Nadeln (aus Wasser), Prismen oder Tafeln (aus CS_2). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **23**, 147; *Z. Kr.* **19**, 463; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 623). F: 106—107° (F., W., *A.* **195**, 148), 105,5—107,5° (LA., RÜ.). Destilliert nicht unzersetzt bei 267°; Kp_{75}: 202—204°; mit Wasserdämpfen flüchtig (F., W., *A.* **195**, 148). Löslich in 790 Tln. kaltem Wasser (LO., *A.* **138**, 237); ziemlich löslich in CS_2 (F., W., *A.* **195**, 149). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1043,8 Cal.; bei konstantem Druck: 1044,8 Cal. (OSSIPOW, Ж. **20**, 651; *A. ch.* [6] **20**, 379, 389), 1044,4 Cal. bezw. 1045,0 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 418). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,43\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 276).

Beim Erhitzen von Atropasäure auf 140° oder beim Kochen mit Wasser entstehen α- und β-Isatropasäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CH_2 \\ \diagdown CH(CO_2H)\text{——}CH_2\end{matrix}$ und zwar vorherrschend α-, wenig β-Säure (FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 149; F., *A.* **206**, 34). Atropasäure wird von Chromsäuregemisch zu Benzoesäure, CO_2 und etwas Ameisensäure oxydiert (KRAUT, *A.* **133**, 96; **148**, 242). Wird von Natriumamalgam in Hydratropasäure übergeführt (KR., *A.* **148**, 244). Beim Schmelzen mit Ätzkali werden Ameisensäure und α-Toluylsäure gebildet (KR., *A.* **148**, 242). Verbindet sich mit Brom in CS_2 zu α.β-Dibrom-hydratropasäure (S. 526) (KR., *A.* **133**, 96; F., W., *A.* **195**, 159). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure in der Kälte oder bei 100° zu β-Chlor-hydratropasäure (S. 525) (MERLING, *A.* **209**, 3, 7). Addiert trocknen Bromwasserstoff bei 0° nur zu α-Brom-hydratropasäure; mit rauchender Bromwasserstoffsäure entstehen in der Kälte α- und β-Brom-hydratropasäure (S. 525, 526), bei 100° nur β-Brom-hydratropasäure (ME., *A.* **209**, 8, 13, 19). Atropasäure verbindet sich mit wäßr. unterchloriger Säure zu α-Chlor-tropasäure $C_6H_5\cdot CCl(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$ (LADENBURG, RÜGHEIMER, *A.* **217**, 110). Gibt mit Hydroxylamin und Alkohol bei 3-tägigem Stehen in der Kälte die nicht rein erhaltene β-Hydroxylamino-α-phenyl-propionsäure, bei 1-stdg. Kochen β-Amino-α-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1905) (POSNER, *B.* **36**, 4315; vgl. P., *B.* **38**, 2316; *A.* **389**, 35, 109). Atropasäure reagiert bei Gegenwart von $AlCl_3$ mit Benzol unter Bildung von α.α-Diphenyl-propionsäure (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). Veresterungsgeschwindigkeit der Atropasäure: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 91; SU., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1843, 1845. Atropasaure Alkalien geben mit Manganosalzen keine Fällung (Unterschied von Zimtsäure) (KR., *A.* **133**, 93).

$AgC_9H_7O_2$. Warzen (aus siedendem Wasser) (KRAUT, *A.* **133**, 94). — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei (LOSSEN, *A.* **138**, 236; vgl. KR., *A.* **133**, 96; **148**, 239).

[l-Menthyl]-ester $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Atropasäurechlorid in Benzol und l-Menthol in Pyridin (RUPE, BUSOLT, *A.* **369**, 331). — Gelbliches, ziemlich leichtflüssiges Öl. Zersetzt sich beim Destillieren. In Benzollösung linksdrehend. Polymerisiert sich beim Aufbewahren.

Chlorid $C_9H_7OCl = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot COCl$. *B.* Bei der Destillation von Tropasäurechlorid neben Atropasäure (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* **41**, 727). Aus atropasaurem Natrium beim Erwärmen mit $POCl_3$ in Benzol (RUPE, *A.* **369**, 331). — Gelbes Öl, zuerst

ziemlich leicht beweglich, wird beim Aufbewahren zähe (wohl infolge von Polymerisation) (W., M.).

β-Brom-α-phenyl-acrylsäure, β-Brom-atropasäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot C(:CHBr) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α.β-Dibrom-hydratropasäure (S. 526) mit Wasser, neben Acetophenon (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 162). — Feine Nadeln (aus Wasser). F: 130°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in kochendem Ligroin und Chloroform. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien.

3. ***2-Vinyl-benzol-carbonsäure-(1), Styrol-o-carbonsäure, 2-Vinyl-benzoesäure*** $C_9H_8O_2 = CH_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-[β-Chlor-vinyl]-benzoesäure $C_9H_7O_2Cl = CHCl:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[β-Chlor-vinyl]-phenylglyoxylsäure, gelöst in Eisessig, mit überschüssigem CrO_3 (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2761). — Blätter und Schuppen (aus verd. Essigsäure). F: 151—152°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

2-[α.β- oder β.β-Dichlor-vinyl]-benzoesäure $C_9H_6O_2Cl_2 = C_2HCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 2.2.3-Trichlor-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 361) in Natronlauge (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2895). Bei der Oxydation von 2-Dichlorvinyl-phenyldichloressigsäure (S. 619) oder von 2-Dichlorvinyl-phenylglyoxylsäure (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3556, 3557). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120—121° (Z., F.). — Wird von Natriumamalgam in 2-Äthyl-benzoesäure übergeführt (Z., F.).

Methylester $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_2HCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Dicke Nadeln oder Prismen. F: 47° (Z., F.).

2-Trichlorvinyl-benzoesäure $C_9H_5O_2Cl_3 = CCl_2:CCl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2.2.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 361) mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2055). Durch Oxydation von 2-Trichlorvinyl-phenylglyoxylsäure (ZINCKE, *B.* 21, 499; ZINCKE, ARNST, *A.* 267, 337) oder von 2-Trichlorvinyl-phenyldichloressigsäure (S. 619) (Z., KEGEL, *B.* 21, 3559). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 163° (Z., F.), 160° (KÖNIG, *A.* 275, 347). Sublimiert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (Z., F.). — Wird von Natriumamalgam in 2-Äthyl-benzoesäure umgewandelt (Z.).

Methylester $C_{10}H_7O_2Cl_3 = CCl_2:CCl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Tafeln oder Prismen. F: 68° (Z., F.), 74—75° (Z.).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-trichlorvinyl-benzoesäure $C_9HO_2Cl_7 = CCl_2:CCl \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt Perchlor-α-hydrindon (Bd. VII, S. 361) mit 10%iger Natronlauge und etwas Alkohol (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 269). — Glänzende Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Methylester $C_{10}H_3O_2Cl_7 = CCl_2:CCl \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 77—78° (Z., G.).

2-[α.β-Dichlor-β-brom-vinyl]-benzoesäure $C_9H_5O_2Cl_2Br = CClBr:CCl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dichlor-2.3-dibrom-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 362) mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2056). — Nadeln. F: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird von Natriumamalgam zu 2-Äthyl-benzoesäure reduziert.

Methylester $C_{10}H_7O_2Cl_2Br = CClBr:CCl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Tafeln oder Prismen. F: 82° (Z., F.).

2-Tribromvinyl-benzoesäure $C_9H_5O_2Br_3 = CBr_2:CBr \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen einer alkoh. Lösung von 2.2.3.3-Tetrabrom-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 363) in überschüssige Natronlauge (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 144). — Rautenförmige Tafeln (aus Alkohol). F: 196—198°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4. ***3-Vinyl-benzol-carbonsäure-(1), Styrol-m-carbonsäure, 3-Vinyl-benzoesäure*** $C_9H_8O_2 = CH_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-styrol durch Diazotierung, Umsetzen der Diazoniumverbindung mit Kaliumcuprocyanid und Verseifen des Nitrils mit alkoh. Kali (KOMPPA, Dissertation [Helsingfors 1893], S. 30; *B.* 26 Ref., 677). — Nadeln. F: 95°. Sehr leicht löslich in Äther, CS_2, Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

5. ***Protococasäure***, früher Homococasäure genannt, $C_9H_8O_2 = C_8H_7 \cdot CO_2H$. Zur Bezeichnung vgl. HESSE, *J. pr.* [2] 66, 421. Nach LIEBERMANN (*A.* 272, 241 Anm.) dürfte diese Säure ein Gemisch gewesen sein. — *B.* Beim Erhitzen von rohem β-Truxillin (Isococamin, Syst. No. 3326) mit verd. Salzsäure (HESSE, *A.* 271, 194). — Lange Nadeln. F: 150°; wenig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (H., *A.* 271, 196). — Wird

beim Erwärmen mit Permanganatlösung kaum angegriffen (H., *A.* **271**, 197). Wandelt sich beim Erhitzen mit HCl auf 140° in β-Truxinsäure $C_{18}H_{16}O_4$ (Syst. No. 994) um (H., *A.* **271**, 197). — Salze: H., *A.* **271**, 198. $Cu(C_9H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Grüner Niederschlag. — $AgC_9H_7O_2$. Flockiger Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_8H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Öl (Hesse, *A.* **271**, 198).

Nitro-protococasäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_8H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Protococasäure mit Salpetersäure (D: 1,52) (Hesse, *A.* **271**, 199). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 226°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther.

6. ***Protoisococasäure*** (früher Homoisococasäure genannt) $C_9H_8O_2 = C_8H_7 \cdot CO_2H$. Zur Bezeichnung vgl. Hesse, *J. pr.* [2] **66**, 421. Nach Liebermann (*A.* **272**, 241 Anm.) dürfte diese Säure ein Gemisch gewesen sein. — *B.* Entsteht beim Erhitzen von rohem β-Truxillin (Isococamin, Syst. No. 3326) mit HCl (Hesse, *A.* **271**, 201). — Nadeln (aus Äther). F: 162°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in siedendem Wasser. — $Cu(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Grüne Flocken (H.).

2. Carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***γ-Phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, γ-Phenyl-vinylessigsäure, Styrylessigsäure, β-Benzal-propionsäure*** („β.γ-Phenylcrotonsäure", „Phenylisocrotonsäure") $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. auch No. 3, S. 614). Zur Konstitution vgl. Fittig, Jayne, *A.* **216**, 98. — *B.* Beim 4—5-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzaldehyd, Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid auf 125—130°, neben der in größerer Menge entstehenden γ-Phenyl-paraconsäure $O\langle {CH(C_6H_5)-CH \cdot CO_2H \atop CO \text{———} CH_2}$ (Syst. No. 2619) (Fittig, Jayne, *A.* **216**, 98, 100; vgl. Perkin, *Soc.* **31**, 394; *J.* **1877**, 790). Beim Erhitzen von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure und Pyridin, neben γ-Phenyl-crotonsäure (S. 614) (Vorländer, Strunck, *A.* **345**, 244; Fichter, *J. pr.* [2] **74**, 339). Beim Erhitzen von Phenylacetaldehyd, Malonester und Eisessig (Fichter). Neben wenig γ-Phenyl-buttersäure und einer sehr geringen Menge einer nicht weiter bestimmten Säure (F: 100°) durch Reduktion der α-Oxy-β-benzal-propionsäure (Syst. No. 1082) in Wasser mit Natriumamalgam unter Durchleiten von CO_2 (Fittig, Petkow, *A.* **299**, 27). γ-Phenyl-paraconsäure zerfällt bei der Destillation zum größten Teile in CO_2 und β-Benzal-propionsäure (Fittig, Jayne, *A.* **216**, 113; Fittig, *A.* **255**, 4, 11). Durch Destillation von γ-Phenyl-paraconsäure-α-carbonsäure (Syst. No. 2621) im Vakuum (Buchner, Dessauer, *B.* **25**, 1155; vgl. Bu., Perkel, *B.* **36**, 3776 Anm. 2). — Prismen (aus CS_2), dünne Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 86° (Fittig, J.; Fichter), 88° (Bu., De.; Bougault, *A. ch.* [8] **14**, 173). Destilliert fast unzersetzt bei 302° (Fittig, J.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, leicht in CS_2, sehr leicht in Alkohol und Äther (Fittig, J.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1195,1 Cal.; bei konstantem Druck: 1196,0 Cal. (Stohmann, Kleber, *Ph. Ch.* **10**, 418). — β-Benzal-propionsäure zerfällt bei längerem Sieden in Wasser und α-Naphthol (Fittig, Erdmann, *B.* **16**, 43; *A.* **227**, 245). Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung wesentlich zu β.γ-Dioxy-γ-phenyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 117° (Syst. No. 1108) oxydiert (Fit., Obermüller, *A.* **268**, 44). Liefert mit rauchender Salpetersäure unterhalb 0° eine Säure, durch deren Zersetzung mit Wasserdampf ω-Nitro-styrol entsteht (Erdmann, *B.* **17**, 413). Bei längerem Kochen mit 10 Mol.-Gew. 10%iger Natronlauge entstehen γ-Phenylcrotonsäure (etwa 1% des Ausgangsmaterials) sowie etwas mehr β-Oxy-γ-phenyl-buttersäure (Fit., Luib, *A.* **283**, 50, 55, 300). Beim Kochen mit verd. Salzsäure (1 Vol. konz. Säure + 3 Vol. Wasser) lagert sich β-Benzal-propionsäure in Phenylbutyrolacton $C_6H_5 \cdot HC\langle {O \text{——} CO \atop CH_2 \cdot CH_2}$ (Syst. No. 2463) um; diese Reaktion erreicht einen Stillstand, wenn 65% der Säure umgelagert sind; bei Anwendung konz. Salzsäure findet neben der Umlagerung Polymerisierung zur Lactonsäure ${OC \text{———} CH_2 \atop O \cdot CH(C_6H_5)}\rangle CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619) statt (Fittig, Hadorff, *B.* **33**, 3519); *A.* **334**, 77, 117). Diese beiden Verbindungen entstehen auch beim Kochen von β-Benzal-propionsäure mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 2 Vol. Wasser) (Fit., Erdmann, *A.* **227**, 258). β-Benzal-propionsäure gibt mit konz. wäßr. Bromwasserstoffsäure γ-Brom-γ-phenyl-buttersäure (Fit., Jayne, *A.* **216**, 102). Addiert 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 bei Eiskühlung unter Bildung von β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure (Fit., J.). Bildet bei der Einw. von Jod in Gegenwart von $NaHCO_3$ in Wasser das Lacton der β-Jod-γ-oxy-γ-phenyl-buttersäure (Syst. No. 2463) (Bougault, *A. ch.* [8] **14**, 157, 173). Geht bei der Einw. von Jod auf die stark verd. wäßr. Lösung in Gegenwart von überschüssiger Soda hauptsächlich in β-Benzoyl-acrylsäure (Syst. No. 1296) über (Bou., *C. r.* **146**, 140;

A. ch. [8] **15**, 298). Titration mit Jod in Gegenwart von Na_2CO_3: Bou., *A. ch.* [8] **15**, 310. Bei der Behandlung von β-Benzal-propionsäure mit $AlCl_3$ in überschüssigem Benzol entsteht γ.γ-Diphenyl-buttersäure (Eijkman, *C.* **1907 II**, 2045). Veresterungsgeschwindigkeit: Sudborough, Thomas, *Soc.* **91**, 1034; Su., Gittins, *Soc.* **95**, 319. — β-Benzal-propionsäure geht im Organismus des Hundes in Phenacetursäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ über (Knoop, *B. Ph. P.* **6**, 159).

β-Benzal-propionsaures Hydroxylamin $C_{10}H_{10}O_2 + NH_2\cdot OH$[1]). Krystalle (aus trocknem Chloroform). F: 108°; sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Wasser; spaltet beim Umkrystallisieren Hydroxylamin ab (Posner, *B.* **36**, 4316). — $AgC_{10}H_9O_2$ (Perkin, *Soc.* **31**, 395; *J.* **1877**, 790; Buchner, Dessauer, *B.* **25**, 1156). — $Ca(C_{10}H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Fittig, Jayne, *A.* **216**, 102; vgl. dagegen B., D.). Wird über Schwefelsäure wasserfrei (B., D.). Zersetzt sich beim Trocknen bei 100° (Fit., J.). — $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei (B., D.). Leicht löslich in Wasser (Fit., J.; vgl. dagegen B., D.).

β-Benzal-propionsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Benzal-propionsäure und Methylalkohol durch HCl (Vorländer, Strunck, *A.* **345**, 236). — $Kp_{ca.20}$: 185° (V., St.). — Liefert mit nitrosen Gasen in Äther ein Pseudonitrosit (Wieland, *A.* **329**, 250).

β-Benzal-propionsäure-methylester-pseudonitrosit, („Phenylisocrotonsäuremethylester-pseudonitrosit") $C_{22}H_{24}O_{10}N_4 = [CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)]_2 N_2O_2$. *B.* Beim Einleiten nitroser Gase in eine gekühlte äther. Lösung von β-Benzal-propionsäure-methylester (Wieland, *A.* **329**, 250). — Weißes Krystallpulver. F: 118° (Zers.). Nur in Chloroform ohne Veränderung löslich. — Liefert beim Kochen mit Alkohol oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid den β-Nitro-γ-oximino-γ-phenyl-buttersäure-methylester (Syst. No. 1291). Mit Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 entsteht β-Nitro-γ-acetoxy-γ-phenyl-buttersäure-methylester (Syst. No. 1074). Beim Lösen in heißem alkoh. Kali oder in konz. Schwefelsäure erfolgt Entwicklung von Stickoxydul. Beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol entsteht β-Nitro-γ-anilino-γ-phenyl-buttersäure-methylester (Syst. No. 1905). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol erhält man Benzaldehydphenylhydrazon.

β-Benzal-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-benzal-propionsaurem Silber und C_2H_5I in Benzol oder aus β-Benzal-propionsäure und absol. Alkohol durch HCl (Vorländer, Strunck, *A.* **345**, 235). — Gelbliches Öl. Kp_{25-30}: ca. 183°. — Gibt durch Erwärmen mit Natriummalonester in Benzol und Verseifung des entstandenen Esters β-Benzyl-propan-α.α.γ-tricarbonsäure (Syst. No. 1008).

Anhydrid der β-Benzal-propionsäure $C_{20}H_{18}O_3 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO)_2O$. *B.* Aus β-benzal-propionsaurem Natrium und $^1/_2$ Mol.-Gew. $POCl_3$ (Fichter, Pfister, *B.* **37**, 2001). — Blättchen (aus Benzol). F: 120—121°.

β-Benzal-propionsäure-amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln des Esters mit konz. Ammoniak (Köhl, *B.* **36**, 174). — Blättchen (aus Wasser oder Benzol). F: 130° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser, schwer in Äther (K.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 160° γ-Amino-γ-phenyl-buttersäure (Syst. No. 1905) und deren Lactam (Syst. No. 3183) (K.; vgl. Fittig, *B.* **17**, 202).

β-Benzal-propionsäure-nitril, Cinnamylcyanid $C_{10}H_9N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CN$. Vgl. auch die Angaben über ein Nitril unter No. 3, S. 614. — *B.* Aus Cinnamyljodid (Bd. V, S. 483) und alkoh. Cyankalium (Ramdohr, *J.* **1858**, 447). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol. — Verharzt beim Kochen mit Kalilösung.

γ-[4-Chlor-phenyl]-vinylessigsäure, β-[4-Chlor-benzal]-propionsäure $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von γ-[4-Chlor-phenyl]-paraconsäure $O\lt\begin{matrix}CH(C_6H_4Cl)\cdot CH\cdot CO_2H \\ CO\text{———}CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (Erdmann, Schwechten, *A.* **260**, 65). — Nädelchen (aus Wasser). F: 108—109°. — Liefert beim Kochen 7-Chlor-naphthol-(1). — $NaC_{10}H_8O_2Cl + 2H_2O$. Prismen (aus heißem Wasser).

γ-[2.4-Dichlor-phenyl]-vinylessigsäure, β-[2.4-Dichlor-benzal]-propionsäure $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der γ-[2.4-Dichlor-phenyl]-paraconsäure (E., Sch., *A.* **260**, 77). — Prismen (aus CS_2). F: 120—121°. — Liefert bei der *Destillation 5.7-Dichlor-naphthol-(1).*

γ-[2.5-Dichlor-phenyl]-vinylessigsäure, β-[2.5-Dichlor-benzal]-propionsäure $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von γ-[2.5-Dichlor-phenyl]-

[1]) So formuliert auf Grund der Arbeit von Posner (*A.* **389**, 36, 112), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

paraconsäure (E., SCH., *A.* **260**, 77). — Prismen (aus CS_2). F: 148—149°. — Liefert beim Sieden 5.8-Dichlor-naphthol-(1).

γ-[3.4-Dichlor-phenyl]-vinylessigsäure, β-[3.4-Dichlor-benzal]-propionsäure $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der γ-[3.4-Dichlor-phenyl]-paraconsäure (E., SCH., *A.* **260**, 78). — Nädelchen. F: 63—64°. — Liefert bei der Destillation 7.8- und 6.7-Dichlor-naphthol-(1).

2. ***γ-Phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Phenyl-crotonsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (vgl. auch unten No. 3). *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von Phenylacetaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von Pyridin, neben β-Benzal-propionsäure (VORLÄNDER, STRUNCK, *A.* **345**, 244; FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 339). Bei längerem Kochen von β-Benzal-propionsäure (S. 612) mit 10 Mol.-Gew. 10%iger Natronlauge entstehen γ-Phenyl-crotonsäure (etwa 1% des Ausgangsmaterials) sowie etwas mehr β-Oxy-γ-phenyl-buttersäure (FITTIG, LUIB, *A.* **283**, 55, 302). — Große, glänzende Tafeln (aus Benzol), perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 65°; kaum flüchtig mit Wasserdämpfen; leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Benzol (FIT., L., *A.* **283**, 302). Scheint beim Umkrystallisieren aus Wasser in Gegenwart von Pyridin usw. leicht in β-Benzal-propionsäure überzugehen (V., ST.). Bei längerem Stehen mit konz. wäßr. Bromwasserstoffsäure entsteht β-Brom-γ-phenyl-buttersäure (FIT., L., *A.* **283**, 303). — $Ca(C_{10}H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln (aus kalten konz. wäßr. Lösungen) (FIT., L.). — $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + H_2O$. Feine Tafeln (aus kalter Lösung) (FIT., L.).

3. ***Derivat,*** das entweder der ***γ-Phenyl-vinylessigsäure*** (No. 1) oder der ***γ-Phenyl-crotonsäure*** (No. 2) angehört.

γ-Phenyl-vinylessigsäure-nitril $C_{10}H_9N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CN$ oder **γ-Phenyl-crotonsäure-nitril** $C_{10}H_9N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CN$. *B.* Aus α-Chlor-β.γ-dibrom-γ-phenyl-butyronitril (S. 540) in alkoh. Lösung durch Stehenlassen mit Zinkstaub und Eisessig (THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 209). — Krystallblättchen (aus Ligroin). F: 59—60°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Reduziert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung momentan in der Kälte.

4. ***β-Phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β-Phenyl-crotonsäure, β-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende β-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf die aus α-Brom-β-phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 485) erhältliche Magnesiumverbindung, neben der niedriger schmelzenden stereoisomeren Säure; man trennt die Säuren durch ihre verschiedene Löslichkeit in Petroläther oder CS_2 (TIFFENEAU, *C. r.* **138**, 986; *A. ch.* [8] **10**, 172). — F: 129°. Kp_{14}: 170—172°. — Liefert beim Destillieren über Ätzbaryt β-Phenyl-propylen. Wird durch Jodwasserstoff in Gegenwart von Phosphor leicht hydriert.

b) ***Niedrigerschmelzende β-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Entstehung aus α-Brom-β-phenyl-α-propylen s. o. bei a. Man bringt Acetophenon mit Bromessigester und Zinkspänen in Benzol zur Reaktion, kocht den rohen β-Oxy-β-methyl-hydrozimtsäure-äthylester mit Ameisensäure und verseift den erhaltenen β-Methyl-zimtsäure-äthylester durch Kochen mit Natronlauge (RUPE, BUSOLT, *B.* **40**, 4538 Anm.; R., *A.* **369**, 322; vgl. dazu SCHROETER, *B.* **41**, 5). Durch Kondensation von Acetophenon mit Jodessigester in Gegenwart von Magnesium, mehrfaches Destillieren des entstandenen Esters der Oxysäure und Verseifen des Esters (SCHROETER, WÜLFING, *B.* **37**, 1092; **40**, 1593; SCH., *B.* **41**, 6 Anm. 2; TIFFENEAU, *C. r.* **138**, 986). — Nädelchen (aus CS_2). F: 98—99° (R.), 97—98° (T.), 97—98,5° (SCH., W., *B.* **40**, 1593). Kp_{15}: 171—174° (T., *C. r.* **138**, 987); Kp_{11}: 166—168°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem CS_2 und Petroläther (SCH., W., *B.* **37**, 1093). — Liefert beim Destillieren über Ätzbaryt β-Phenyl-propylen (T., *C. r.* **138**, 987; *A. ch.* [8] **10**, 173). Gibt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor β-Methyl-hydrozimtsäure, neben Cumol (T., *C. r.* **138**, 987; *A. ch.* [8] **10**, 173). Liefert bei der Einw. von HOCl α-Chlor-β-phenyl-α-propylen (T., *A. ch.* [8] **10**, 173). — Silbersalz $AgC_{10}H_9O_2$ (SCH., W., *B.* **37**, 1093).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 28°; Kp: 259—260°; D^{28}: 1,055 (TIFFENEAU, *C. r.* **138**, 987). Kp_{26}: 152° (SCHROETER, WÜLFING, *B.* **40**, 1593).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{27}: 162—163° (SCH., W., *B.* **40**, 1593); Kp: 269—271°; D^{19}: 1,041 (T., *C. r.* **138**, 987).

[l-Menthyl]-ester $C_{20}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 82°; $[\alpha]_D^{20}$: —65,89° (in Benzol; p = 9,99) (RUPE, *A.* **369**, 323).

4-Nitro-β-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. Zur Stellung der Nitrogruppe vgl. VORLÄNDER, B. 40, 4535. — B. Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf die niedriger schmelzende β-Methyl-zimtsäure (SCHROETER, WÜLFING, B. 40, 1594). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 168—169° (SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 160° 4-Nitro-benzoesäure (SCH.).

Methylester $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Nitrieren des β-Methyl-zimtsäure-methylesters (S. 614) (SCH., W., B. 40, 1595). — F: 121—122°.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Nitrieren des β-Methyl-zimtsäure-äthylesters (S. 614) mit absol. Salpetersäure (SCH., W., B. 40, 1594). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74°.

5. ***α-Phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, α-Phenyl-crotonsäure, β-Methyl-atropasäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Bei 50-stdg. Erhitzen auf 125° von 52 g phenylessigsaurem Natrium mit 20—25 g Paraldehyd und 100 g Essigsäureanhydrid (OGLIALORO, G. 15, 514; J. 1885, 1531; RUPE, BUSOLT, A. 369, 332). Man trägt in 22 g Phenyl-propionyl-essigester die doppelte Menge Eis ein und tropft unter starker Kühlung 16 g Brom hinzu; dann neutralisiert man mit Soda und destilliert mit Dampf. Unter Abspaltung von CO und HBr geht der primär entstandene Phenyl-propionyl-bromessigester teilweise in den β-Methyl-atropasäure-äthylester über, den man durch Kochen mit 20%iger Salzsäure verseift; im Rückstand findet sich Methyl-phenyl-tetronsäure (Syst. No. 2479) (DIMROTH, FEUCHTER, B. 36, 2253). — Drusige Prismen (aus Alkohol), Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser). F: 136° (D., F.), 135° (O.; R., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser (O.). — Wird von $KMnO_4$ zu Acetaldehyd und Phenylglyoxylsäure oxydiert (D., F.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. o. bei der Säure. — Kp_{15}: 128—131°; mit Dampf flüchtig (D., F., B. 36, 2253).

[l-Menthyl]-ester $C_{20}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Aus dem Chlorid der β-Methyl-atropasäure und l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, BUSOLT, A. 369, 315, 333). — Gelbliches Öl. Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum. $[\alpha]_D^{20}$: —46,13° (in Benzol; p = 10,00).

6. ***α-Phenyl-α-propylen-β-carbonsäure, β-Phenyl-methacrylsäure, α-Benzal-propionsäure, α-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Struktur vgl. FITTIG, A. 195, 171; CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 186, 193; F., JAYNE, A. 216, 98; F., B. 16, 1436. — B. Aus Benzalchlorid und Natriumpropionat bei 150° (H. ERDMANN, A. 227, 248; vgl. POSNER, B. 36, 4314). Aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumpropionat bei 100° (FITTIG, SLOCUM, A. 227, 57). Aus Benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat bei 180° (PERKIN, Soc. 31, 391; J. 1877, 789; KOHLER, Am. 36, 532). Aus Benzaldehyd, Natriumpropionat und Eisessig bei Abwesenheit von Wasser bei 200° (F., B. 16, 1437; STUART, Soc. 43, 406). Aus Benzaldehyd, Natriumacetat und Propionsäureanhydrid bei 130—135° (RUPE, BUSOLT, A. 369, 320; vgl. PERKIN; EDELEANU, B. 20, 617; CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 188). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und isobernsteinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid in der Kälte (F., B. 16, 1437; STUART, Soc. 43, 404). Entsteht neben α-Benzyl-propionsäure-benzylester, Toluol und Propionsäure bei der Einw. von Natrium auf Benzylpropionat bei 130° (CONRAD, HODGKINSON, A. 193, 312). Durch Kochen des α-Methyl-zimtaldehyds in wäßr.-alkoh. Lösung mit Ag_2O (v. MILLER, KINKELIN, B. 19, 527). Aus β-Oxy-α-methyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 1074) durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Acetanhydrid bei 180° oder besser von überschüssigem Acetylchlorid bei 100° (DAIN, Ж. 29, 607, 609; C. 1898 I, 674). Durch Oxydation von α-Methyl-α-benzal-aceton (Bd. VII, S. 373) mit NaOCl (STOERMER, WEHLN, B. 35, 3552).

α-Methyl-zimtsäure ist dimorph (LEHMANN, Z. Kr. 12, 387; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 624). Feine, diamantglänzende, biegsame Nadeln (aus Benzol, CS_2, Alkohol oder Wasser), die bei 74° schmelzen, bezw. warzenförmig vereinigte Prismen oder Täfelchen (aus Wasser, Eisessig, Äther oder Ligroin), die bei 81—82° schmelzen; durch wiederholtes Umkrystallisieren gehen die Täfelchen vollständig in die bei 74° schmelzenden Nadeln über (RAIKOW, B. 20, 3397; DAIN, Ж. 29, 610)[1]. α-Methyl-zimtsäure siedet unzersetzt bei 288° (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 190; DAIN); das Destillat erstarrt zu Krystallen der bei 74° schmelzenden Form (DAIN). Leicht löslich in Äther, CS_2, Benzol und Alkohol; 100 ccm der siedenden wäßr. Lösung enthalten 0,1191 g (C., B.). Verbindet sich mit Brom in CS_2 zu α.β-Dibrom-β-phenyl-isobuttersäure (CONRAD, HODGKINSON, A. 193, 316). α-Methyl-zimtsäure wird in ätherischer, durch Eis-Kochsalz gekühlter Lösung von nitrosen Gasen in β-Nitro-α-phenyl-

[1]) Wie nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von STOERMER, VOHT (A. 409, 49) gezeigt worden ist, sind die bei 74° und 81° schmelzenden Formen konfigurativ identisch und entsprechen sterisch der gewöhnlichen (trans-)Zimtsäure.

α-propylen übergeführt (ERDMANN, *B.* **24**, 2773). Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in CO_2 und Methronol $C_{18}H_{20}$ (Bd. V, S. 652) (ERDMANN, *A.* **227**, 249; DAIN, Ж. **29**, 611). α-Methyl-zimtsäure addiert bei Gegenwart von $AlCl_3$ 1 Mol. Benzol unter Bildung von α-Methyl-β.β-diphenyl-propionsäure (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100).

α-Methyl-zimtsaures Hydroxylamin $C_{10}H_{10}O_2+NH_2\cdot OH$[1]). Blättchen. Leicht löslich in Alkalien und Soda, ziemlich schwer in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln; zersetzt sich beim Lösen in Alkohol und Benzol (POSNER, *B.* **36**, 4314). — $AgC_{10}H_9O_2$. Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser). 100 Tle. kochendes Wasser lösen 0,375 Tle. Salz (C., B., *A.* **204**, 190, 192). — $Ca(C_{10}H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in heißem Wasser (DAIN, Ж. **29**, 609). — $Ba(C_{10}H_9O_2)_2$ + aq. Farnkrautähnliche Krystalle, mikroskopische Platten. Schwer löslich in kaltem Wasser (PERKIN, *Soc.* **31**, 392). — $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Blättchen und federartige Krystalle (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 315). — $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (STUART, *Soc.* **43**, 407).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-zimtsäure, Methylalkohol und HCl (EDELEANU, *B.* **20**, 619). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 39° (E.; COHEN, WHITELEY, *Soc.* **79**, 1312). Kp: 254° (E.). — Die Reaktion mit $C_6H_5\cdot MgBr$ führt zu α-Benzal-propiophenon (Bd. VII, S. 490) und β.β-Diphenyl-isobutyrophenon $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 527) (KOHLER, *Am.* **36**, 532).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{30}: 155—160°; D_{15}^{15}: 1,049 (COHEN, WHITELEY, *Soc.* **79**, 1312).

Propylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{25}: 162—165°; D_{15}^{15}: 1,027 (C., WH., *Soc.* **79**, 1312).

Isopropylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-methylzimtsaurem Silber und Isopropyljodid (C., WH., *Soc.* **79**, 1312). — Kp_{20}: 155—160°. D_{15}^{15}: 1,026.

[l-Menthyl]-ester $C_{20}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus α-Methyl-zimtsäure-chlorid und l-Menthol bei 120—130° (C., WH., *Soc.* **79**, 1311). Aus α-Methyl-zimtsäure-chlorid und l-Menthol in Gegenwart von Pyridin und Benzol (RUPE, BUSOLT, *A.* **369**, 321). — Tafeln (aus Methylalkohol), Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 52° (R., B.), 50° (C., WH.). $[\alpha]_D^{20}$: —62,60° (in Benzol; p = 9,95) (R., B.); α^{58}: —20,44° (l = 0,3048 dm) (C., WH.).

Chlorid $C_{10}H_9OCl = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus α-Methyl-zimtsäure und PCl_3 in Benzol (R., B., *A.* **369**, 320). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 50°. Kp_{12}: 126—127°.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-methyl-zimtsaurem Ammonium im Druckrohr auf 230° (EDELEANU, *B.* **20**, 619). — Prismatische Blättchen (aus Wasser). F: 128°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

3-Chlor-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 3-Chlor-benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat auf 150—170° (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1895). — Prismen (aus $CHCl_3$). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Benzol. — $Ba(C_{10}H_8O_2Cl)_2$. Schüppchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

β-Chlor-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Äthylester aus α-Benzoyl-propionsäure-äthylester durch Behandlung mit PCl_5 in $POCl_3$ und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 157). — Nadeln (aus Petroläther). F: 116°. Kann in kleinen Mengen unzersetzt destilliert werden. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Petroläther. — $AgC_{10}H_8O_2Cl$. Niederschlag.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Bildung s. im vorigen Artikel. — Öl. Kp_{300}: 230—233° (P., C., *Soc.* **49**, 158).

β-Brom-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CBr:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim schwachen Erwärmen von α.β-Dibrom-β-phenyl-isobuttersäure (S. 543) mit alkoh. Kali, neben α oder β-Brom-α-phenyl-α-propylen (KÖRNER, *B.* **21**, 276). — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). F: 124°.

2-Nitro-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht neben dem Methylester der 4-Nitro-säure beim allmählichen Eintragen von je 5 g α-Methyl-zimtsäure-methylester in 25 g Salpetersäure (D: 1.52); man verseift durch Wasser + konz. Schwefelsäure (EDELEANU, *B.* **20**, 620). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin. — Wird von $KMnO_4$ zu 2-Nitro-benzoesäure oxydiert.

---

[1]) So formuliert auf Grund der Arbeit von POSNER (*A.* **389**, 33, 70), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

3-Nitro-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1900). — Pulver. F: 197,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

4-Nitro-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entstehung des Methylesters s. o. bei der 2-Nitro-säure; man verseift durch Wasser + konz. Schwefelsäure (EDELEANU, *B.* **20**, 620). Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Bd. VII, S. 369) mit Ag_2O (BIEHRINGER, *J.* **1900**, 1235). — Rhomben (aus Eisessig). F: 208°; sehr wenig oder gar nicht löslich in kalten Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Alkohol oder Eisessig (E.). — Wird von $KMnO_4$ zu 4-Nitro-benzoesäure oxydiert (E.). — $AgC_{10}H_8O_4N$. Feine Nadeln (aus heißem Wasser) (E.).

Methylester $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. bei der Säure. — Rechteckige Blättchen (aus Alkohol). F: 115° (E.).

7. ***β-o-Tolyl-acrylsäure, 2-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 5 Tln. o-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 295) mit 12 Tln. Essigsäureanhydrid und 6 Tln. geschmolzenem Natriumacetat auf 145—150° (KRÖBER, *B.* **23**, 1029). Man trägt 10 g o-Toluylaldehyd unter guter Kühlung in ein Gemisch aus 2 g Natrium und überschüssigem Essigester ein, fügt nach einiger Zeit für je 1 Atom Natrium 1 Mol. Eisessig hinzu und verdünnt sofort mit Wasser; den gebildeten Äthylester (Kp: 250° bis 275°) nimmt man mit Äther auf und verseift ihn mit alkoh. Kali (YOUNG, *B.* **25**, 2103). — Nadeln (aus Benzol). F: 169° (K.; Y.). — Gibt mit Thiophenol in Gegenwart von Eisessig-Chlorwasserstoff bei 110—120° ein (nicht rein dargestelltes) Sulfid, das bei der Oxydation β-Phenylsulfon-2-methyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 1074) liefert (POSNER, *B.* **40**, 4793).

8. ***β-m-Tolyl-acrylsäure, 3-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei gelindem Sieden von m-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 296) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BORNEMANN, *B.* **17**, 1474; MÜLLER, *B.* **20**, 1213). — Dünne seideglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 115° (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1899). Destilliert unzersetzt; mit Wasserdämpfen flüchtig (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroin (B.). In der wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes bewirkt Eisenchlorid eine eigelbe, in Wasser unlösliche Fällung (B.). — Wird bei Gegenwart überschüssiger Soda von $KMnO_4$ zu m-Toluylaldehyd und m-Toluylsäure oxydiert (M.). — $AgC_{10}H_9O_2$. Niederschlag. Löst sich in heißem Wasser und fällt beim Erkalten als Krystallpulver aus (B.).

Nitril $C_{10}H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Durch Destillation von β-m-Tolyl-α-cyan-acrylsäure (Syst. No. 988) (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 478). — Flüssig. Kp_{30}: 170°. D^0: 1,03.

9. ***β-p-Tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 2 Tln. p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) mit 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat und 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf 160—170° (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1289; vgl. KRÖBER, *B.* **23**, 1033; v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1897). Durch Kochen von β-Oxy-β-p-tolyl-propionsäure (Syst. No. 1074) mit verd. Schwefelsäure, neben p-Methyl-styrol (ANDRIJEWSKI, Ж. **40**, 777; *C.* **1908** II, 1435). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol oder Benzol), Schuppen (aus der alkal. Lösung durch Schwefelsäure). F: 198—199° (H., B.), 197° (K.), 195,5° (v. M., R.), 195—195,5° (A.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther (v. M., R.). — Wird von Salpeterschwefelsäure in 2.4²-Dinitro-1-methyl-4-vinyl-benzol (Bd. V, S. 486) übergeführt (H., B., *B.* **32**, 2287).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd, Essigester und Natrium (GATTERMANN, *A.* **347**, 357). — Öl. Kp: 278° (G.). — Liefert beim Nitrieren 3-Nitro-4-methyl-zimtsäure-äthylester (G.). Durch Anlagerung von Natriummalonester und Zersetzung des Produktes mit HBr erhält man β-p-Tolyl-glutarsäure (AVERY, PARMELEE, *Am.* **28**, 50).

Nitril $C_{10}H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Aus β-p-Tolyl-α-cyan-acrylsäure (Syst. No. 988) bei 220° (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 483). — F: 79—80°. Destilliert im Vakuum bei 180°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

α oder β-Brom-4-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_2HBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Dibrom-β-p-tolyl-propionsäure-äthylester und alkoh. Kali (GATTERMANN, *A.* **347**, 358). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 192°.

3-Nitro-4-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 299) oder dessen Diacetat mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 170—175° (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2285, 2286). Den Äthylester erhält man aus 4-Methyl-zimtsäure-äthylester durch Nitrieren mit

Salpeterschwefelsäure unter Kühlung mit Kältegemisch; man verseift mit alkoh. Kali (GATTERMANN, *A.* **347**, 360). — Gelbe Blätter oder Nadeln. F: 169° (AVERY, UPSON, *Am. Soc.* **30**, 1428), 170—171° (H., B.), 173,5° (G.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und Äther, fast unlöslich in Ligroin (H., B.). — Liefert bei der Oxydation die 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (S. 502) (G.). — Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich; das Silbersalz ist in Wasser unlöslich (H., B.).

Methylester $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der freien Säure und Methylalkohol durch Einleiten von HCl (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2286; AVERY, UPSON, *Am. Soc.* **30**, 1428). — Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 109° (A., U.); 108—109° (H., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (H., B.).

Äthylester $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Methyl-zimtsäure-äthylester mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung mit Kältegemisch (GATTERMANN, *A.* **347**, 360). Aus 3-Nitro-4-methyl-zimtsäure und Äthylalkohol durch Einleiten von HCl (H., B., *B.* **32**, 2286). — Gelbe Blätter (aus Alkohol oder Äther-Ligroin). F: 97° (G.), 96—97° (H., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (H., B.).

10. ***2-Isopropenyl-benzol-carbonsäure-(1), α-Methyl-styrol-o-carbonsäure, 2-Isopropenyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des Lactons der 2-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure (3.3-Dimethyl-phthalid, Syst. No. 2463) mit KCN auf 250—260° und Zersetzung des gebildeten Kaliumsalzes mit Schwefelsäure (KOTHE, *A.* **248**, 64). — Nädelchen (aus Wasser). F: 60—61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $AgC_{10}H_9O_2$. Nadeln (aus Wasser).

11. ***3-Isopropenyl-benzol-carbonsäure-(1), α-Methyl-styrol-m-carbonsäure, 3-Isopropenyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure und Isophthalsäure bei der Oxydation von m-Isopropyl-toluol durch kalte Permanganatlösung (WALLACH, *A.* **275**, 159). — Prismen (aus Äther). F: 99°.

12. ***4-Isopropenyl-benzol-carbonsäure-(1), α-Methyl-styrol-p-carbonsäure, 4-Isopropenyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Bromierungsproduktes der Cuminsäure (CZUMPELIK, *B.* **3**, 480). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure (Syst. No. 1074) mit verd. Salzsäure (2 Tle. H_2O, 1 Tl. rauchende Säure) auf dem Wasserbade (R. MEYER, ROSICKI, *A.* **219**, 270). — Blättchen (aus einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser). F: 160—161°; sublimierbar; schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (R. M., R.). — Wird durch Natriumamalgam in Cuminsäure übergeführt (R. M., R.). Reagiert mit Brom unter Bildung einer Säure $C_{10}H_9O_2Br$ (?) (R. M., R.). — $NH_4C_{10}H_9O_2$. Durchsichtige Blätter. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (R. M., R.). — $Cu(C_{10}H_9O_2)_2 + 7H_2O$. Mikroskopische hellblaue Krystalle. Zersetzt sich bei 100°; fast unlöslich in heißem Wasser (R. M., R.). — $AgC_{10}H_9O_2$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag; wenig lichtbeständig (R. M., R.). — $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + H_2O$ (Cz.). Blättchen. Schwer löslich in Wasser (R. M., R.).

Dimere (?) 4-Isopropenyl-benzoesäure $(C_{10}H_{10}O_2)_2$ (?). Zur Konstitution vgl. R. MEYER, *A.* **219**, 289. — *B.* Bei längerem Kochen von 4-Isopropenyl-benzoesäure mit konz. Salzsäure (R. MEYER, ROSICKI, *A.* **219**, 281). Entsteht auch, neben etwas 4-Isopropenylbenzoesäure, beim Kochen von 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure mit konz. Salzsäure (R. M., R., *A.* **219**, 270, 281). — Nadeln (aus Alkohol). F: 255—260°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Nicht sublimierbar. — Nimmt sehr langsam Brom auf. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D^{15}: 1,5866) und Phosphor auf 160° in Cuminsäure über. Mit Methylalkohol und HCl entsteht ein Methylester $(C_{11}H_{12}O_2)_2$ (?) [Krystalle (aus Alkohol); F: 83°; nicht destillierbar]. — $(NH_4)_2C_{20}H_{18}O_4 + 2H_2O$. Kugelige Aggregate von Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $CuC_{20}H_{18}O_4$. Hellblauer, undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2C_{20}H_{18}O_4$. Undeutlich krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $CaC_{20}H_{18}O_4 + 1^1/_2H_2O$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $BaC_{20}H_{18}O_4 + H_2O$. Fast amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

4-Isopropenyl-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure in Methylalkohol unter Erwärmen (R. MEYER, ROSICKI, *A.* **219**, 275). — Blättchen (aus Alkohol). F: 53°. Kp: 254° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.5-Dibrom-4-isopropenyl-benzoesäure $C_{10}H_8O_2Br_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 2.5-Dibrom-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (Syst. No. 1074) mit einem Gemisch aus 1 Tl. rauchender Salzsäure und 2 Tln. H_2O auf dem Wasserbad (FILETI,

BONISCONTRO, *G.* **21** II, 396). — Prismen (aus Ligroin). F: 149°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, mäßig in Ligroin, sehr wenig in siedendem Wasser. — $Ca(C_{10}H_7O_2Br_2)_2 + 3H_2O$. Prismen, wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_7O_2Br_2)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln.

Amid $C_{10}H_9ONBr_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt die Säure durch PCl_5 in das Chlorid über und behandelt dieses mit NH_3 in Äther (F., B., *G.* **21** II, 397). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 201—203°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, sehr schwer in Äther.

3-Nitro-4-isopropenyl-benzoesäure $C_{10}H_9O_4N = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von 3-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (Syst. No. 1074) mit Salzsäure (D: 1,10) oder beim Auflösen derselben in konz. Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (WIDMAN, *B.* **15**, 2551). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Glühen mit Kalk eine kleine Menge Indol.

Salze: WIDMAN, *B.* **16**, 2569. — $NH_4C_{10}H_8O_4N$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{10}H_8O_4N)_2 + H_2O$. Blaugrüner Niederschlag. — $AgC_{10}H_8O_4N$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_{10}H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. 1 Tl. Salz löst sich bei 16° in 180 Tln. Wasser. — $Ba(C_{10}H_8O_4N)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 235 Tln. Wasser.

2.5-Dibrom-eso-nitro-4-isopropenyl-benzoesäure $C_{10}H_7O_4NBr_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 2.5-Dibrom-4-isopropenyl-benzoesäure in 20 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) (FILETI, BONISCONTRO, *G.* **21** II, 398). — Nädelchen (aus Wasser). F: 176—177°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

13. ***2-Vinyl-phenylessigsäure, 2-Vinyl-α-toluylsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-[α.β- oder β.β-Dichlor-vinyl]-phenyldichloressigsäure, α.α-Dichlor-2-[α.β- oder β.β-dichlor-vinyl]-α-toluylsäure $C_{10}H_6O_2Cl_4 = CHCl:CCl\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ oder $CCl_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) beim Versetzen der kalten Lösung von 2 g 1.1.3.3.4-Pentachlor-2-oxo-naphthalintetrahydrid (Bd. VII, S. 371) in 40 g absol. Alkohol mit 5—6 ccm 25%iger Kalilauge, bis die Lösung bräunlich oder schmutziggrün wird; man gießt dann sofort verd. Salzsäure hinzu und schüttelt mit Äther aus (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3381, 3555). — Nadeln (aus Benzin). F: 130—131° (Zers.). — Wird von wäßr. Kalilauge in 2-Dichlorvinyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1296) umgewandelt. Geht durch Oxydationsmittel in 2-Dichlorvinyl-benzoesäure (S. 611) über.

Methylester $C_{11}H_8O_2Cl_4 = C_2HCl_2\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Feine Nädelchen. F: 99° bis 100°; leicht löslich in Alkohol und Äther (Z., K., *B.* **21**, 3556).

2-Trichlorvinyl-phenyldichloressigsäure, α.α-Dichlor-2-trichlorvinyl-α-toluylsäure $C_{10}H_5O_2Cl_5 = CCl_2:CCl\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 1.1.3.3.4.4-Hexachlor-2-oxo-naphthalintetrahydrid (Bd. VII, S. 371) mit konz. Kalilauge (Z., K., *B.* **21**, 3382, 3558). — Nadeln oder Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 150° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird von Oxydationsmitteln in 2-Trichlorvinyl-benzoesäure (S. 611) umgewandelt.

Methylester $C_{11}H_7O_2Cl_5 = CCl_2:CCl\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Feine Nadeln. F: 83—84° (Z., K., *B.* **21**, 3559).

14. ***2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{10}O_2 = H_2C\langle{}^{CH\cdot CO_2H}_{CH\cdot C_6H_5}$. trans-Form. *B.* Der Äthylester entsteht bei 12—15-stdg. Erhitzen von Styrol mit 1 Mol.-Gew. Diazoessigester im Druckrohr auf 100°; man verseift durch alkoh. Natriumäthylat und wenig Wasser in der Kälte oder durch Kochen mit Natronlauge (BUCHNER, GERONIMUS, *B.* **36**, 3783, 3784). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 105°. — Das wasserfreie Calciumsalz gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck mit Natronkalk Benzol, Propenylbenzol, Styrol und eine in gelben Blättchen krystallisierende Verbindung (F: 162°). — $AgC_{10}H_9O_2$. — $Ca(C_{10}H_9O_2)_2 + 2H_2O$.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C_3H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln (aus heißem Ligroin). F: 39°; Kp_{15}: 144—148° (B., G., *B.* **36**, 3783).

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot C_3H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure durch sukzessive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak (B., G., *B.* **36**, 3784). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 187—188°.

2-[x-Nitro-phenyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{10}H_9O_4N = H_2C\langle{}^{CH\cdot CO_2H}_{CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. trans-Form. *B.* Bei 1/2-stdg. Stehen der trans-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) mit rauchender Salpetersäure (BUCHNER, GERONIMUS, *B.* **36**, 3786). — Krystalle (aus Wasser). F: 154°.

15. ***Hydrinden-carbonsäure-(2), Hydrinden-β-carbonsäure*** („o-Hydrindonaphthencarbonsäure") $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4<{}^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrinden-β.β-dicarbonsäure (Syst. No. 988) auf 200° (BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 125; P., *Soc.* **53**, 8; P., RÉVAY, *B.* **26**, 2251; *Soc.* **65**, 233). Zur Reinigung löst man die Säure in Barytwasser und zerlegt das Salz mit Salzsäure oder man stellt den Methylester dar, reinigt ihn durch Destillation im Vakuum und verseift ihn mit siedender alkoh. Kalilauge (P., R., *Soc.* **65**, 233). Durch Kochen des 2-Acetyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylesters (Syst. No. 1296) mit alkoh. Kali (SCHERKS, *B.* **18**, 379), durch Erhitzen mit Barytwasser (SSOLONINA, Ж. **36**, 1230; *C.* **1905** I, 343), neben anderen Produkten. — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 129° (Ss.), 130° (B., P.; P.). Destilliert unzersetzt (B., P.; P.). Kp_{18}: 182—192° (Ss.). Löslich in 120 Tln. kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem (B., P.; P.), leicht löslich in Benzol (Ss.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Phthalonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ und etwas Phthalsäure (SCH.). Bromdampf wirkt in der Kälte auf Hydrinden-β-carbonsäure unter Bildung einer Tetrabrom-hydrinden-β-carbonsäure ein; beim Erhitzen mit Brom in Chloroform auf 100° entsteht Inden-carbonsäure-(2) (S. 638) (P., R., *B.* **26**, 2253; *Soc.* **65**, 237, 238). Bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes entsteht Inden C_9H_8 (Bd. V, S. 515) (P., R., *B.* **26**, 2252; *Soc.* **65**, 247). — $AgC_{10}H_9O_2$. Niederschlag. Etwas löslich in heißem Wasser (P.; Ss.). — $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + xH_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (P., R., *Soc.* **65**, 234).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_9H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Methylalkohol durch HCl (PERKIN, RÉVAY, *B.* **26**, 2252; *Soc.* **65**, 234). — Zu Tafeln erstarrendes Öl. Kp_{60}: 170°.

Chlorid $C_{10}H_9OCl = C_9H_9\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 (P., R., *B.* **26**, 2252; *Soc.* **65**, 235). — Prismen. F: 35—38°. Kp_{100}: 180°.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_9H_9\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester und starkem wäßr. Ammoniak bei 120° oder aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (P., R., *B.* **26**, 2253; *Soc.* **65**, 236). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 178°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

x.x.x.x-Tetrabrom-hydrinden-β-carbonsäure $C_{10}H_6O_2Br_4 = C_9H_5Br_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 5-tägigem Stehen von Hydrinden-β-carbonsäure mit Bromdampf (PERKIN, RÉVAY, *B.* **26**, 2253; *Soc.* **65**, 237). — Nadeln (aus Eisessig). F: 248—250°. Schwer löslich in Methylalkohol, Chloroform, Petroläther, Benzol, leichter in siedendem Toluol und Xylol.

16. ***Hydrinden-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO_2C\cdot C_6H_3<{}^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Aldehyd (Bd. VII, S. 372) beim Stehen an der Luft (GATTERMANN, *A.* **347**, 386). — Prismen (aus Wasser). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol.

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, Cinnamylessigsäure, β-Styryl-propionsäure, γ-Benzal-buttersäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Kochen von δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure (S. 621) mit Natronlauge (RIIBER, *B.* **38**, 2745, 2747). Durch Erhitzen der Cinnamylmalonsäure (Syst. No. 989) über ihren Schmelzpunkt (ERLENMEYER jun., KREUTZ, *B.* **38**, 3505). Aus δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) durch langsame Destillation oder durch 24-stdg. Kochen mit viel Wasser (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2002). — Blättchen (aus Petroläther). F: 90° (R.; E. jun., K.), 90—91° (F., BA.). Fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, CS_2, Chloroform (F., BA.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung Benzoesäure und Bernsteinsäure (R.; vgl. E. jun., K.). Wird durch Natriumamalgam nicht reduziert, durch HI dagegen in δ-Phenyl-n-valeriansäure übergeführt (F., BA.). Vereinigt sich mit Brom zu γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-n-valeriansäure, mit HBr in Eisessig zu δ(?)-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure (S. 556) (F., BA.). Bei der Behandlung der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Jodjodkaliumlösung entsteht das Lacton der γ-Jod-δ-oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 176). Ist gegen siedende Natronlauge beständig (F., BA.). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**,

316, 319. — $AgC_{11}H_{11}O_2$ (F., BA.). — $Ca(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Blumenkohlartige Aggregate (F., BA.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Feinkrystallinisches Pulver (F., BA.).

α.β-Dibrom-β-styryl-propionsäure-methylester, Dibromid des Cinnamalessigsäure-methylesters $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln des Cinnamalessigsäure-methylesters mit Brom in CS_2-Lösung (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 222). — F: 126°. — Liefert durch Oxydation Benzoesäure.

2. ***δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure, γ-Benzyl-vinylessigsäure, „Hydrocinnamenylacrylsäure"*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Cinnamalessigsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **31**, 405; *J.* **1877**, 792), bei Zimmertemperatur, unter häufigem Neutralisieren der gebildeten Natronlauge durch verd. Schwefelsäure (FITTIG, MAYER, *A.* **268**, 51; FITTIG, HOFFMANN, *A.* **283**, 308; RUPE, *A.* **369**, 341). Analog durch Reduktion von Allocinnamalessigsäure mit Natriumamalgam (RIIBER, *B.* **38**, 2743). Aus δ-Phenyl-β-butylen-α.α-dicarbonsäure oder aus δ-Phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure durch CO_2-Abspaltung (RIIBER, *B.* **38**, 2743, 2746). — Tafeln (aus Petroläther). F: 31° (F., M., *A.* **268**, 51). $Kp_{11,5}$: 179—180° (RU.). — Bei der Oxydation der δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung erhält man β.γ-Dioxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (Syst. No. 1109) (F., M., *A.* **268**, 51; **283**, 337). Bei der Oxydation des Methylesters (erhalten aus dem Silbersalz der Säure und CH_3I) mit Kaliumpermanganat entstehen Phenylessigsäure, Benzoesäure und Malonsäure (RI., *B.* **38**, 2746). δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure wird von Natriumamalgam nicht reduziert, dagegen führt 6-stdg. Erhitzen mit HI in Eisessig auf 160° zu δ-Phenyl-n-valeriansäure (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 122). Bei mehrtägigem Stehen mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht γ-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure (F., STERN, *A.* **268**, 92; F., PERRIN, *A.* **283**, 319). Bei der Behandlung der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure mit Jodjodkaliumlösung erhält man das Lacton der β-Jod-γ-oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 171). Beim Kochen von δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure mit Natronlauge entstehen δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure (s. u.) und β-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (F., HOFFMANN, *A.* **283**, 308, 317), ferner δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure (S. 620) und eine flüssige Säure $C_{11}H_{12}O_2$ (s. u.) (RI., *B.* **38**, 2747). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 319. — Nach subcutaner Injektion von δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsaurem Natrium an Katzen treten im Harn Acetophenon, Hippursäure (S. 225), Cinnamoylglycin (S. 588) und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure auf (DAKIN, *C.* **1909** II, 640). — $AgC_{11}H_{11}O_2$. Weißer Niederschlag (PERKIN, *Soc.* **31**, 406; *J.* **1877**, 792). — $Ca(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (F., H., *A.* **283**, 312). — $Ba(C_{11}H_{11}O_2)_2$. Schwer löslich in Wasser (F., H., *A.* **283**, 312).

Säure $C_{11}H_{12}O_2$. *B.* Bei der Einw. von Natronlauge auf δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure, neben anderen Produkten (RIIBER, *B.* **38**, 2745). — Flüssig. $Kp_{0,2}$: 122°.

δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure-l-menthylester $C_{21}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus dem Chlorid der δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure und l-Menthol in Pyridin + Benzol (RUPE, *A.* **369**, 315, 342). — Schwach gelbliches Öl. $Kp_{11,5}$: 217° bis 218°. $[\alpha]_D^{20}$: —47,54° (in Benzol; p = 10,03).

3. ***δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure, β-[β-Phenäthyl]-acrylsäure, γ-Benzyl-crotonsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. der Luft auf β-[β-Phenäthyl]-acrolein (Bd. VII, S. 373) (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1994). Neben anderen Produkten durch 48-stdg. Kochen der δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure mit überschüssiger 10%iger Natronlauge (FITTIG, HOFFMANN, *A.* **283**, 309; RIIBER, *B.* **38**, 2747). Bei der Destillation von β-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (FIT., HOFFM., *A.* **283**, 317). Aus β-Chlor-δ-phenyl-n-valeriansäure mit alkoh. Kalilauge (RIIBER, *B.* **38**, 2743). Neben anderen Produkten bei mehrstündigem Kochen der β-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure mit Wasser (FIT., PERRIN, *A.* **283**, 323). — Tafeln (aus Äther), Nadeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (BURWELL, *A.* **283**, 310; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 642). F: 104° (FIT., HOFFM.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (FIT., HOFFM.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, leicht in Äther, warmem CS_2, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin (FIT., HOFFM.). — Bei der Oxydation von δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 0° werden erhalten α.β-Dioxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (FIT., *A.* **268**, 4, 6; FIT., MAYER, *A.* **283**, 339) bezw. Hydrozimtsäure und Oxalsäure (RIIBER, *B.* **38**, 2747). Beim Eintragen von Permanganatlösung in die siedende Lösung der δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure in Gegenwart von überschüssigem Alkali destilliert in geringer Menge Benzaldehyd ab, bei Abwesenheit von Alkali tritt kein Benzaldehyd auf (MICHAEL, GARNER, *Am.* **35**, 265). Wird durch Natriumamalgam in der Wärme zu δ-Phenyl-n-valeriansäure reduziert (FIT., HOFFM.). Addiert Brom in CS_2 unter Bildung von α.β-Dibrom-δ-phenyl-n-valeriansäure; mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht β-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure (FIT., HOFFM.). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 319. — Nach subcutaner Injektion von δ-phenyl-α-butylen-α-carbonsaurem Natrium an

Katzen finden sich im Harn Acetophenon, Hippursäure (S. 225), Cinnamoylglycin (S. 588) und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (DAKIN, C. 1909 II, 640). — $AgC_{11}H_{11}O_2$. Kryställchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, ziemlich lichtbeständig (FIT., HOFFM.). — $Ca(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (FIT., HOFFM.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 4 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (FIT., HOFFM.).

β.γ.δ-Tribrom-δ-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure $C_{11}H_8O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure mit verd. Sodalösung (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 360). Bei 1—2-stdg. Stehen von 4-Nitro-cinnamalmalonsäure (Syst. No. 991) mit überschüssigem Brom (E., G.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, noch schwerer in Benzol. — $NaC_{11}H_7O_4NBr_3 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser von 50—60°).

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CBr:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure in siedendem absol. Alkohol mit HCl (E., G., *A.* **253**, 365). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124°.

4. ***α-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure, β-Äthyl-α-phenyl-acrylsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Chlor-β-äthyl-α-phenyl-acrylsäure $C_{11}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Phenyl-propionyl-essigsäure-äthylester (Syst. No. 1292) mit PCl_5 behandelt und das Reaktionsgemisch nach 1-tägigem Stehen mit Wasser erwärmt; man krystallisiert das neben einem neutralen Anteil (s. u. unter No. 5) erhaltene Säuregemisch, fraktioniert aus Benzol (DIMROTH, FEUCHTER, *B.* **36**, 2247). — Nadeln (aus Benzol oder aus Ligroin). F: 121°. Sublimiert schon bei 100°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Wird von $KMnO_4$ nur langsam oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 140—160° im geschlossenen Rohr oder mit überschüssigem Natriumäthylat in absol. Alkohol auf schließlich 115° β-Äthoxy-β-äthyl-α-phenyl-acrylsäure (Syst. No. 1083).

5. ***α-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure, Propenyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Chlor-α-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_2Cl = CH_3 \cdot CH:CCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Findet sich nach Einw. von PCl_5 auf Phenyl-propionyl-essigsäure-äthylester und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Wasser im neutralen Anteil der Reaktionsprodukte (vgl. oben unter No. 4) (DIMROTH, FEUCHTER, *B.* **36**, 2245). — Anisartig riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 159—161°. — Mit alkoh. Kali entsteht β-Äthoxy-β-äthyl-α-phenyl-acrylsäure (Syst. No. 1083).

6. ***α-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, Allyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Allyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven Form (s. u.) durch Spaltung mittels l-Menthylamins (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1016). — Zähes Öl. $[\alpha]_D$: + 84,59° (in Chloroform; 0,4835 g in 20 ccm Lösung). — $NaC_{11}H_{11}O_2$. Blättchen (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: + 20,28° (0,3358 g in 20 ccm der wäßr. Lösung).

b) ***Inaktive Allyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Allylphenylmalonsäure (Syst. No. 989) bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **29**, 2601). Aus Allylphenylmalonsäure-diäthylester beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbade (W., G.) oder beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1015). — Krystalle. F: 34° (W., G.), 31° (P., Y.). Kp: 260°, Kp_{25}: 159—160° (W., G.). Läßt sich mit l-Menthylamin in die optisch aktiven Komponenten spalten (P., Y.). — Mit Brom entsteht eine Säure $C_{11}H_{11}O_2Br$ (s. u.) (W., G.). Beständig beim Kochen mit Natronlauge (W., G.). — $NaC_{11}H_{11}O_2$. Nadeln (W., G.). — $AgC_{11}H_{11}O_2$ (W., G.).

Carbonsäure $C_{11}H_{11}O_2Br$. *B.* Aus Allylphenylessigsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 unter Kühlung (WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **29**, 2602). — Nadeln (aus wenig CS_2). F: 75°.

Allyl-phenyl-acetonitril, α-Allyl-benzylcyanid $C_{11}H_{11}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei 2—3-stdg. Erhitzen von Benzylcyanid mit festem Natriumhydroxyd und Allyljodid auf 150—160° (BUDDEBERG, *B.* **23**, 2068). — Öl. Kp: 260—270°.

7. ***β-Methyl-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, β-Benzal-buttersäure*** („β-Methylphenylisocrotonsäure") $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. die Anm. 2 auf S. 623). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Destillation der bei 124,5°

schmelzenden β-Methyl-γ-phenyl-paraconsäure (Syst. No. 2619) (FITTIG, LIEBMANN, *A.* **255**, 270). Bei der Destillation von γ-Phenyl-γ-butyrolacton-β-essigsäure (Syst. No. 2619) (FITTIG, SALOMON, *A.* **314**, 72). — Täfelchen oder Nädelchen (aus Wasser). F: 113° (F., S.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 (F., L.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_2)_2$. Nädelchen (aus Wasser), ziemlich leicht löslich in Wasser (F., L.).

8. ***a-Phenyl-a-butylen-β-carbonsäure, a-Benzal-buttersäure, a-Äthyl-zimtsäure,*** früher auch als „Phenylangelicasäure" bezeichnet, $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***a-Äthyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 104°*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Tln. Benzaldehyd mit 3 Tln. Buttersäureanhydrid und 1 Tl. Natriumbutyrat auf 180° in geschlossenem Rohr (PERKIN, *Soc.* **31**, 393; *J.* **1877**, 789). Durch 225-stdg. Erhitzen von je 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumacetat auf 100° in geschlossenem Rohr (MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 365; *B.* **34**, 927). Durch 60-stdg. Erhitzen eines Gemenges von je 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat auf 100° im geschlossenen Rohr (FITTIG, SLOCUM, *A.* **227**, 53; vgl. MICHAEL, *B.* **34**, 919, 928). Durch allmähliches Erhitzen von α-Phenyl-β-butylen-β-carbonsäure (s. u. No. 9) mit 10 Tln. wasserhaltigem Kaliumhydroxyd auf 230° (FICHTER, ALBER, *J. pr.* [2] **74**, 337). Der Äthylester entsteht, wenn man zu eiskaltem Buttersäureäthylester, in welchem sich 1 At.-Gew. Natrium in Drahtform befindet, 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd fließen läßt; der Ester liefert bei der Verseifung die Säure (CLAISEN, *B.* **23**, 978). — Nadeln (aus Wasser). F: 104—105° (FICH., A.), 104° (PE.), 103—104° (CL.). Langsam flüchtig mit Wasserdampf (PE.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem, schwer in kaltem Petroläther (PE.), ziemlich leicht löslich in kaltem Ligroin (FIT., SL.). 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung enthält bei 25° 0,1 g Säure (FICH., A.). — Gibt mit Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ α-Äthyl-β.β-diphenyl-propionsäure (Syst. No. 952) (EIJKMAN, *C.* **1908 II**, 1100). — $Mg(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (FICH., A.). — $Ca(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 4 H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (FICH., A.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (FICH., A.).

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen der Säure mit PCl_5 (PERKIN, *Soc.* **31**, 393; *J.* **1877**, 789). — Gelbes Öl. Kp_{14}: 142° (FICHTER, ALBER, *J. pr.* [2] **74**, 337).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (PERKIN, *Soc.* **31**, 394; *J.* **1877**, 790). — Prismen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Petroläther, wenig in kochendem Wasser.

b) ***a-Äthyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 82°*** [1]) $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3—4-tägiges Erhitzen von Benzaldehyd mit Butyrylchlorid auf 120—130° im geschlossenen Rohr (FITTIG, BIEBER, *A.* **153**, 364; vgl. EDELEANU, *Bl.* [3] **5**, 171). In geringer Menge beim Erhitzen von Benzylbutyrat mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* **193**, 319). — Nadeln (aus Wasser). F: 82° (C., H.), 81° (F., B.). Flüchtig mit Wasserdampf (F., B.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol (F., B.), Äther, CS_2 und Benzol (C., H.). — Beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch entstehen Benzaldehyd und Benzoesäure (F., B.). — $AgC_{11}H_{11}O_2$ (E.). — $Ca(C_{11}H_{11}O_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., B.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (F., B.).

9. ***a-Phenyl-β-butylen-β-carbonsäure, a-Benzyl-crotonsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH:C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-α-benzyl-buttersäure (Syst. No. 1075) durch Destillation (FICHTER, ALBER, *J. pr.* [2] **74**, 335). — Nadeln (aus Wasser). F: 99°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (0,48 g in 1 Liter bei 25°). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd α-Äthyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 104°. — Das Chlorid hat Kp_{12}: 139°.

Amid $C_{11}H_{13}ON = CH_3\cdot CH:C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit konz. wäßr. Ammoniak (F., A., *J. pr.* [2] **74**, 336). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 117—118°.

10. ***δ-Phenyl-γ-butylen-β-carbonsäure, a-Styryl-propionsäure, a-Methyl-γ-phenyl-vinylessigsäure*** („α-Methylphenylisocrotonsäure") $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ [2]). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Destillation

---

[1]) In der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STOERMER, VOHT (*A.* **409**, 57) wird die bei 82° schmelzende α-Äthylzimtsäure als unreines Präparat der unter a) angeführten bei 104° schmelzenden Säure bezeichnet.

[2]) Wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von KLINCKHARD (*A.* **379**, 366) und von LESSER (*A.* **402**, 8) als identisch mit der S. 622 unter No. 7 aufgeführten β-Methyl-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure angesprochen.

der bei 177° schmelzenden Methyl-phenyl-paraconsäure (Syst. No. 2619) (FITTIG, LIEBMANN, *A.* **255**, 262). — Blätter (aus Wasser). F: 110,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und CS_2. — $Ba(C_{11}H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

11. ***β-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure, β-Äthyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man löst β-Oxy-β-äthyl-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1075) in 3 Tln. konz. Schwefelsäure und verdünnt nach einigem Stehen mit Eis (SCHROETER, WÜLFING, *B.* **40**, 1599). — Tafeln (aus Petroläther). F: 95°. Kp_{15}: 172°. — Liefert mit Brom in CS_2 ein bei 124—125° unter Zersetzung schmelzendes Dibromid. Beim Nitrieren entsteht als Hauptprodukt eso-Nitro-β-äthyl-zimtsäure (s. u.). — $NaC_{11}H_{11}O_2$. Blättchen (aus Aceton).

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und H_2SO_4 (SCH., W., *B.* **40**, 1600). — Öl. Kp_{23}: 148°.

eso-Nitro-β-äthyl-zimtsäure $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von β-Äthyl-zimtsäure mit konz. Salpetersäure neben anderen Produkten (SCH., W., *B.* **40**, 1600). — Blättchen (aus Benzol). F: 155°.

12. ***β-Methyl-α-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β.β-Dimethyl-α-phenyl-acrylsäure, β.β-Dimethyl-atropasäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von P_2O_5 auf β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1075) oder auf β-Oxy-α-phenyl-isovaleriansäure-äthylester (Syst. No. 1075); man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 725; *Bl.* [3] **35**, 591, 597). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Schwer löslich in Äther, sehr wenig in CS_2. — Wird durch $KMnO_4$ zu Aceton und Phenylglyoxylsäure oxydiert, die weiter in CO_2 und Benzoesäure zerfällt. Lagert in CS_2-Lösung bei 0° Brom an unter Bildung von α.β-Dibrom-α-phenyl-isovaleriansäure (S. 559). — $Ca(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und H_2SO_4 (B., C., *Bl.* [3] **35**, 594). — Prismen. F: 32°. Kp_{26}: 142°.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Bewegliche, nahezu geruchlose Flüssigkeit; Kp_{17}: 136°; Kp_{13}: 132° (B., C., *Bl.* [3] **35**, 592, 594). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Phenyl-isoamylalkohol (Bd. VI, S. 549).

13. ***β-p-Tolyl-α-propylen-α-carbonsäure, β-p-Tolyl-crotonsäure, 4.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert Methyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 307) mit Jodessigester und Magnesium in Benzol, zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, destilliert unter vermindertem (SCHROETER, *B.* **40**, 1597) oder normalem (TIFFENEAU, *C. r.* **138**, 986, Anm. 1) Druck und verseift. Man kondensiert Methyl-p-tolyl-keton mit Bromessigester und Zink, zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure und verseift den entstandenen rohen Oxysäureester direkt, oder man führt ihn durch Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 150—160° in β-p-Tolyl-crotonsäure-äthylester über und verseift diesen durch Kochen mit Kalilauge (MAZUREWITSCH, Ж. **41**, 58; *C.* **1909** I, 1233). — Prismen (aus CS_2 oder Ligroin), Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (T.), 135° (SCH.), 132—134° (M.). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Wasser (M.). — Gibt bei der trocknen Destillation 1-Methyl-4-isopropenyl-benzol (Bd. V, S. 490) (M.). — $KC_{11}H_{11}O_2$. Nadeln (M.). — $AgC_{11}H_{11}O_2$. Krystalle (aus Wasser) (M.). — $Ca(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (M.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (M.)

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 46° (SCH., *B.* **40**, 1598).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 171—172°; D_4^{22}: 1,0209; löslich in Benzol, Alkohol, Äther (MAZUREWITSCH, Ж. **41**, 62; *C.* **1909** I, 1233).

14. ***β-[2.5-Dimethyl-phenyl]-acrylsäure, 2.5-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Anilin und 2.5-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 311) 6 Stdn. auf dem Wasserbad, gibt dazu eine Lösung von Malonsäure in Alkohol, läßt 1 Tag lang stehen, destilliert den Alkohol ab und erhitzt 3 Stdn. im Wasserbad (MUNDICI, *G.* **34** II, 119). — Nadeln (aus Wasser). F: 129—130°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln. — Natriumsalz. Blättchen. — $AgC_{11}H_{11}O_2$. Gelatinöser Niederschlag. — Calciumsalz. Nadeln.

15. ***β-[2.4-Dimethyl-phenyl]-acrylsäure, 2.4-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 467; M., *G.* **34** II, 115. — *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 310) mit alkoh. Ammoniak und Malonsäure auf dem Wasserbad (GATTERMANN, *A.* **347**, 373). Man erhitzt 1,25 g Anilin mit 2,5 g 2.4-Dimethyl-benzaldehyd 3 Stdn. auf dem Wasserbade, gibt dazu eine Lösung von 1 g bei 100° getrockneter Malonsäure in Alkohol, läßt über Nacht stehen, destilliert den Alkohol ab und erhitzt 3 Stdn. auf dem Wasserbad (HARDING, COHEN, *Am. Soc.* **23**, 603; M., *G.* **34** II, 117). — Nadeln (aus Benzol). F: 176,5° (H., C.), 176° bis 177° (M.), 181° (G.). Löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser (H., C.). — Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 2.4-Dimethyl-hydrozimtsäure (G.). — $AgC_{11}H_{11}O_2$. Blättchen, etwas löslich in Wasser (M.).

16. ***β-[3.4-Dimethyl-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert 3.4-Dimethyl-benzalanilin mit Malonsäure in Alkohol und zersetzt das Reaktionsprodukt mit HCl (GATTERMANN, *A.* **347**, 370). — Nadeln (aus Benzol). F: 142°. Löslich in Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 312), Essigester und Natrium (GATTERMANN, *A.* **347**, 371). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 180—185°.

17. ***α-[2.5-Dimethyl-phenyl]-acrylsäure, 2.5-Dimethyl-atropasäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Xylol und Brenztraubensäure in konz. Schwefelsäure bei 10° (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 844). — Rhombenförmige Täfelchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 130—131°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig. — Wird von Natriumamalgam und Sodalösung zu 2.5-Dimethyl-hydratropasäure (S. 562) reduziert. — $AgC_{11}H_{11}O_2$. Weiß.

18. ***Naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8)-carbonsäure-(1), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(1), ar. Tetrahydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2 =$ $\begin{matrix}H_2C-CH_2\\ |\\ H_2C-CH_2\end{matrix}\!>C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril wird erhalten, wenn man ar. Tetrahydro-α-naphthylamin (Syst. No. 1709) in salzsaurer Lösung bei 0° mit $NaNO_2$ diazotiert, die Lösung nach $^1/_2$-stdg. Stehen in der Kälte vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert und langsam in die siedende wäßr. Lösung eines Gemisches aus $CuSO_4$ und KCN einträgt (BAMBERGER, BORDT, *B.* **22**, 628); man verseift das Nitril durch 5—6-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 160—170° zu einem aus Säure und Säureamid bestehenden Gemisch, aus dem man die Säure mit Sodalösung isoliert (BA., BO., *B.* **22**, 629). — Prismen (aus Wasser). F: 128°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $AgC_{11}H_{11}O_2$. Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_{10}H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Wasser). F: 182°; schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, leicht in organischen Mitteln (BA., BO., *B.* **22**, 630).

Nitril $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_{11}\cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Öl. Kp: 277—279° (BA., BO., *B.* **22**, 628).

ar. Tetrahydro-thio-α-naphthoesäure-amid $C_{11}H_{13}NS = C_{10}H_{11}\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $C_{10}H_{11}\cdot C(SH):NH$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von ar. Tetrahydro-α-naphthoesäure-nitril mit alkoh. Schwefelammonium auf 30—40° (BA., BO., *B.* **22**, 629). — Dunkelgelbes Öl. — Zerfällt beim Erwärmen in H_2S und ar. Tetrahydro-α-naphthoesäure-nitril.

19. ***Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(1), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1), ac. Tetrahydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2 =$ $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$.

a) ***Linksdrehende Form, l-ac.-Tetrahydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2 =$ $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$. *B.* Man setzt dl-ac.-Tetrahydro-α-naphthoesäure, gelöst in der berechneten Menge Natriumdicarbonatlösung, mit salzsaurem l-Menthylamin um, krystallisiert das Gemisch von d-tetrahydronaphthoesaurem l-Menthylamin und von l-tetrahydro-

naphthoesaurem l-Menthylamin aus Aceton und das sich zunächst ausscheidende Salz der l-Säure wiederholt aus dem gleichen Lösungsmittel, führt das so erhaltene l-Menthylaminsalz in das Natriumsalz über und zerlegt dieses mit HCl (PICKARD, YATES, *Soc.* **89**, 1102). — Platten (aus Petroläther). F: 52,5°. $[\alpha]_D$: — 15,95° (in Chloroform; 0,3259 g in 20 ccm Lösung), — 52,34° (in Benzol; 0,3480 g in 19,8 ccm Lösung).

b) ***Rechtsdrehende Form, d-ac.-Tetrahydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ CH_2 \quad\quad CH_2\end{smallmatrix}$. Nicht völlig optisch rein erhalten. — Krystalle (aus Petroläther). F: 49—50°; $[\alpha]_D$: + 14,01° (in Chloroform) (PICKARD, YATES, *Soc.* **89**, 1103).

c) ***Inakt. Form, dl-ac.-Tetrahydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ CH_2 - - CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Kochen von 7 g α-Naphthoesäure (S. 647) in 80 g Amylalkohol mit 6 g Natrium (v. SOWINSKI, *B.* **24**, 2358). Man kocht 5 g α-Naphthoesäure mit 8,5 g Soda und 50 g Wasser unter allmählichem Zusatz von Natriumamalgam, bis $KMnO_4$ die kalte Lösung in Soda nicht mehr sofort entfärbt (BAEYER, SCHODER, *A.* **266**, 184). Durch Reduktion von 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (S. 642) oder von 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (S. 642) mit Natriumamalgam (B., SCH.). — Prismen (aus Essigester). Triklin (HAUSHOFER, *A.* **266**, 185). F: 85° (B., SCH.). Löslich in 1052 Tln. kalten Wassers (B., SCH.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in organischen Mitteln (v. S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,45\times10^{-5}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 400). Läßt sich mittels l-Menthylamins in die optischen Komponenten spalten (PICKARD, YATES, *Soc.* **89**, 1102). — Die mit $KMnO_4$ versetzte Lösung in Sodalösung wird erst nach einigem Stehen entfärbt (B., SCH.). — $AgC_{11}H_{11}O_2$ (v. S.). Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (B., SCH.).

[l-Menthyl]-ester $C_{21}H_{30}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Kp_{10}: 207° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —47,57° (in Alkohol; p = 9,106) (RUPE, SILBERBERG, *A.* **327**, 200).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_{10}H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid mit NH_3 (BAEYER, SCHODER, *A.* **266**, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

1.2-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1), Dibromid der 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CBr(CO_2H)\cdot CHBr\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) und Brom in CS_2 (BAEYER, SCHODER, *A.* **266**, 182). — Krystalle (aus Äther mit Ligroin). F: 152°. — Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1). Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge wird neben Dihydrosäure α-Naphthoesäure gebildet.

2.3-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1), Dibromid der 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H)\cdot CHBr\\ CH_2 \text{——} CHBr\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) und Brom in CS_2 unter Kühlung (BAEYER, SCHODER, *A.* **266**, 179). — Krystalle (aus Äther mit Ligroin). F: 132°. Leicht löslich in Äther und CS_2, schwerer in Benzol und Ligroin. — Wird von Zinkstaub und Eisessig in 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) zurückverwandelt. Mit alkoh. Kalilauge entsteht α-Naphthoesäure.

20. ***Naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8)-carbonsäure-(2), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2), ar. Tetrahydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C-CH_2\\ H_2C-CH_2\end{smallmatrix}>C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch ca. 50-stdg. Erhitzen von β-naphthoesaurem Natrium (S. 657) mit Wasserstoff unter 119 Atmosphären Druck auf 360° in Gegenwart von Ni_2O_3 (IPATJEW, *B.* **42**, 2100). Entsteht wahrscheinlich auch aus syn-Phenyl-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-ketoxim (Bd. VII, S. 494) durch BECKMANNsche Umlagerung und Verseifung des erhaltenen Produkts (SCHARWIN, *B.* **35**, 2515). — F: 143—144° (I.), 153° (SCH.). Unlöslich in kaltem Petroläther (I.). — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Wasserstoff unter hohem Druck auf 340° in Gegenwart von Ni_2O_3 Dekahydro-β-naphthoesäure und Dekahydronaphthalin (I.).

21. ***Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(2), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2), ac. Tetrahydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2-CH\cdot CO_2H\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}$.

a) ***Linksdrehende Form, l-ac.-Tetrahydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH\cdot CO_2H\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus der dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthoesäure mittels l-Menthylamins analog der l-ac.-Tetrahydro-α-naphthoesäure (S. 625) (Pickard, Yates, *Soc.* **89**, 1103). — Prismatische Nadeln (aus Petroläther). F: 99°. $[\alpha]_D$: −51,82° (in Chloroform; 0,2798 g in 20 ccm Lösung), −49,96° (in Benzol; 0,2764 g in 20 ccm Lösung). — $NaC_{11}H_{11}O_2 + H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol + Äther). $[\alpha]_D$: −41,88° (in Wasser; 0,2746 g in 20 ccm Lösung).

b) ***Rechtsdrehende Form, d-ac.-Tetrahydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. Nicht völlig optisch rein erhalten. — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 99°; $[\alpha]_D$: +40,35° (in Chloroform; 0,3073 g in 20 ccm Lösung), +35,98° (in Benzol; 0,2986 g in 19,9 ccm Lösung) (Pickard, Yates, *Soc.* **89**, 1104).

c) ***Inakt. Form, dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus β-Naphthoesäure durch Erhitzen in Amylalkohol mit Natrium (v. Sowinski, *B.* **24**, 2361) oder in wäßr.-alkal. Lösung mit Natriumamalgam (Baeyer, Besemfelder, *A.* **266**, 198). Entsteht langsam bei der Reduktion von 1.4-Dihydronaphthoesäure-(2) (S. 643) oder von 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) (S. 643) in wäßr.-alkal. Lösung mit Natriumamalgam in der Wärme (Ba., Be.). — Nadeln (aus heißem absol. Alkohol mit heißem Wasser). F: 96° (Ba., Be.). 1 Tl. Säure löst sich bei 14° in 1661 Tln. Wasser (Ba., Be.). Läßt sich mittels l-Menthylamins in die optischen Komponenten spalten (Pickard, Yates, *Soc.* **89**, 1103). — Wird in Sodalösung durch $KMnO_4$ nicht sofort oxydiert (Ba., Be.). — $AgC_{11}H_{11}O_2$. Krystalle (aus Wasser) (Ba., Be.).

2.3-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), Dibromid der 1.4-Dihydronaphthoesäure-(2) $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CBr\cdot CO_2H\\ CH_2\cdot CHBr\end{matrix}$ [1]). *B.* Aus der 1.4-Dihydronaphthoesäure-(2) und Brom in Chloroform bei 0° (Baeyer, Besemfelder, *A.* **266**, 196). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). Monoklin (Haushofer, *A.* **266**, 194). F: 208°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther und Ligroin (Ba., Be.). — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht β-Naphthoesäure (Ba., Be.).

22. ***1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_9H_8\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt eine äther. Lösung der inaktiven 1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) mit l-Menthylamin, krystallisiert das erhaltene Salz wiederholt aus Essigester um und zerlegt das so erhaltene l-Menthylaminsalz der rechtsdrehenden Säure mit NaOH (Neville, *Soc.* **89**, 385). — Nadeln. F: 86°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. $[\alpha]_D$: +67,28° (in absol. Alkohol; 0,3760 g in 20 ccm Lösung), +76,86° (in Benzol; 0,2472 g in 20 ccm Lösung), +89,33° (in Toluol; 0,1959 g in 20 ccm Lösung). — Bariumsalz. Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: +24,02° (in Wasser; 0,4121 g in 20 ccm Lösung).

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_9H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der d-1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (N., *Soc.* **89**, 386). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 68°. $[\alpha]_D$: +63,22° (in Alkohol; 0,2151 g in 20 ccm Lösung).

b) ***Linksdrehende Form, l-1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_9H_8\cdot CO_2H$. *Darst.* Aus den Mutterlaugen des l-Menthylaminsalzes der d-Säure (s. o.) durch Eindampfen, Behandeln mit NaOH und nachfolgendes Ansäuern (N., *Soc.* **89**, 386). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86°. $[\alpha]_D$: −66,66° (in absol. Alkohol; 0,2565 g in 20 ccm Lösung), −75,56° (in Benzol; 0,1641 g in 20 ccm Lösung).

c) ***Inakt. Form, dl-1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_9H_8\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer kochenden alkal. Lösung von 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2) [2]) (S. 644) mit viel Natriumamalgam (Roser, *A.* **247**, 165). — Nadeln (aus Wasser). F: 80° (R.), 82° (Neville, *Soc.* **89**, 384). Kp: 300—310° (R.). Kaum flüchtig mit Wasserdampf (R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser (R.). Läßt sich mittels l-Menthylamins in die optisch aktiven Komponenten spalten (N.).

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von Derick, Kamm (*Am. Soc.* **38**, 404, 405).

[2]) Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515.

— $AgC_{11}H_{11}O_2$. Krystallinisch (R.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (R.).

1.2-Dibrom-1-methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{10}O_2Br_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CBr(CH_3)}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)[1] mit Brom (ROSER, *A.* **247**, 161). — Krusten (aus Äther). F: 215° (Zers.).

Methylester $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot C_9H_6Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-1-methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) mit Methylalkohol + HCl (ROSER, *A.* **247**, 161). — Nadeln. F: 157°. Schwer löslich in Methylalkohol.

4. Carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***ε-Phenyl-γ(?)-amylen-α-carbonsäure*** („Hydrocinnamenylisocrotonsäure") $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Reduktion von β-Cinnamal-propionsäure (S. 644) mit Natriumamalgam (FITTIG, BATT, *A.* **331**, 153, 163). — Nadeln (aus Äther). F: 88°. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_{12}H_{13}O_2$. — $Ba(C_{12}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch.

2. ***α-Phenyl-α-amylen-β-carbonsäure, α-Benzal-n-valeriansäure, α-Propyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Chlor-α-propyl-zimtsäure $C_{12}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Ein Gemisch der Säure mit ihrem Äthylester entsteht beim allmählichen Eintragen von 18 g PCl_5 in ein Gemisch aus 10 g Propyl-benzoyl-essigsäure-äthylester (Syst. No. 1293) und 35 g $POCl_3$ (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 162). — Tafeln (aus Petroläther). Triklin pinakoidal (HAUSHOFER, *Soc.* **49**, 163; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 650). F: 121°. Sublimiert in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigsäure, schwer in kaltem Petroläther. — $AgC_{12}H_{12}O_2Cl$. Fast unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{14}H_{17}O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Flüssig. Kp_{300}: 247—249° (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 162).

3. ***β-Methyl-δ-phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, β-Styryl-buttersäure, β-Methyl-γ-benzal-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Methyl-β-styryl-isobernsteinsäure (Syst. No. 990) beim Erhitzen auf 160° (REIMER, *Am.* **38**, 235). — Nadeln (aus Ligroin). F: 51—52°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln.

4. ***β-Phenyl-α-amylen-α-carbonsäure, β-Propyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Wird neben erheblichen Mengen einer öligen Säure $C_{12}H_{14}O_2$ erhalten, wenn man Butyrophenon in Benzol mit Jodessigester und Magnesium in Reaktion bringt, das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure zersetzt, unter vermindertem Druck destilliert und verseift; man trennt von dem öligen Hauptprodukt durch Behandeln des stark abgekühlten Gemisches mit eiskaltem Petroläther (SCHROETER, *B.* **40**, 1600; vgl. TIFFENEAU, *C. r.* **143**, 650; *A. ch.* [8] **10**, 357). Aus β-Propyl-β-phenyl-hydracrylsäure (Syst. No. 1076) durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit Eis (SCH., *B.* **41**, 11). — Prismen (aus Petroläther). F: 94°; Kp_{14}: 183—184° (geringe Zers.); ziemlich schwer löslich in kaltem Petroläther (SCH., *B.* **40**, 1601). — $AgC_{12}H_{13}O_2$ (SCH., *B.* **40**, 1600).

5. ***β-Methyl-γ-phenyl-γ-butylen-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β-phenyl-vinylessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus α.α.β-Trimethyl-β-phenyl-hydracrylsäure-äthylester (Syst. No. 1076) durch Einw. von P_2O_5 (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 724; C., *Bl.* [3] **35**, 357) oder durch Destillation größerer Mengen unter mäßig vermindertem Druck (C.); man verseift ihn durch 2—4-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (C.). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_8: 167° (C.). — Läßt sich in kleinen Mengen und unter einem Druck von wenigen Millimetern ohne merkliche Zersetzung destillieren (C.). Zerfällt, wenn größere Mengen auf einmal destilliert werden, oder ein ungenügendes Vakuum angewandt wird, in CO_2 und Trimethyl-phenyl-äthylen (Bd. V, S. 498) (C.; B., C., *Bl.* [3] **35**, 587). Wird durch H_2SO_4 kaum verändert und nur zu einem geringen Teil in CO_2 und Trimethyl-phenyl-äthylen zerlegt (B., C., *Bl.* [3] **35**, 587). — $KC_{12}H_{13}O_2$. Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (C.). — $Ca(C_{12}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (C.). — $Pb(C_{12}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (C.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und H_2SO_4 (C., *Bl.* [3] **35**, 358). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{19}: 133°.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{10}: 132° (C., *Bl.* [3] **35**, 357). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol [α.α-Dimethyl-β-phenyl-allyl]-carbinol (Bd. VI, S. 583) (C.).

---

[1]) Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_3 (C., *Bl.* [3] **35**, 358). — Wenig bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 130°.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und NH_3 in äther. Lösung (C., *Bl.* [3] **35**, 359). — Blättchen (aus Äther). F: 118°.

6. ***β-[4-Isopropyl-phenyl]-acrylsäure, Cuminalessigsäure, 4-Isopropyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Cuminol (Bd. VII, S. 318) mit $1^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid und $^1/_2$ Tl. Natriumacetat im geschlossenen Rohr 5—6 Stdn. auf 175° (PERKIN, *Soc.* **31**, 396; *J.* **1877**, 790) oder mit $1^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat unter Rückfluß 8—12 Stdn. auf 150—160° (WIDMAN, *B.* **19**, 255; vgl. EINHORN, HESS, *B.* **17**, 2015). Beim Erhitzen der bei 80—90° vom Krystallwasser oder Krystallbenzol befreiten Cuminalmalonsäure (Syst. No. 990) auf 160° (WIDMAN, *B.* **22**, 2268). Man kondensiert Cuminol mit 1 Mol.-Gew. Anilin durch Erhitzen auf dem Wasserbad und erhitzt das entstandene rohe Cuminalanilin weiter mit je 1 Mol.-Gew. Malonsäure und Anilin (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2615). Aus *β*-[4-Isopropyl-phenyl]-hydracrylsäure (Syst. No. 1076) durch Destillation mit verd. Schwefelsäure oder aus ihrem Äthylester durch Kochen mit Bariumhydroxyd (BRONSTEIN, Ж. **39**, 584; *C.* **1907** II, 1334). — Prismen (aus Benzol). F: 157—158° (P.). Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol (W., *B.* **19**, 256), leicht löslich in Alkohol und kochendem Eisessig, wenig in kochendem Wasser (P.). — Zerfällt beim Kochen unter Bildung von CO_2 (P.). Liefert mit kalter rauchender Salpetersäure 4-Nitrozimtsäure, 2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure (E., H., *B.* **17**, 2016) und 3-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure (W., *B.* **19**, 258; **23**, 3079). — $AgC_{12}H_{13}O_2$. Krystallinisch (P.). — $Ca(C_{12}H_{13}O_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (P.). — $Sr(C_{12}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Wenig löslich in Wasser (P.).

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure mit PCl_5 (PERKIN, *Soc.* **31**, 399). — Krystallinisch. F: 25°.

Amid $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit wäßr. Ammoniak (P., *Soc.* **31**, 399). — Tafeln (aus Alkohol). F: 185—186°. Mäßig löslich in Alkohol.

2-Chlor-4-isopropyl-zimtsäure $C_{12}H_{13}O_2Cl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 2-Amino-4-isopropyl-zimtsäure mit Cuprochlorid und HCl (WIDMAN, *B.* **23**, 3078). — Blätter (aus Essigsäure). F: 133—134°.

2-Brom-4-isopropyl-zimtsäure $C_{12}H_{13}O_2Br = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-4-isopropyl-zimtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (WIDMAN, *B.* **23**, 3076). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt gegen 134°. — Wird von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu *β*-[2-Brom-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure (S. 566) reduziert.

2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure $C_{12}H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. 4-Isopropyl-zimtsäure in 20 Tle. eiskalte rauchende Salpetersäure (EINHORN, HESS, *B.* **17**, 2016; WIDMAN, *B.* **19**, 258), neben 4-Nitro-zimtsäure (E., H.; W., *B.* **19**, 258) und 3-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure (W., *B.* **19**, 258; **23**, 3079). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157° (E., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (E., H.). — Gibt mit $KMnO_4$ 2-Nitro-cuminaldehyd (E., H.). — Bariumsalz. Nadeln (aus Wasser) (E., H.). — Der Methylester krystallisiert in Nadeln (aus Alkohol) (E., H., *B.* **17**, 2018). — Der Äthylester ist flüssig (WIDMAN, *B.* **17**, 2283).

3-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure $C_{12}H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 4 Tln. 3-Nitro-4-isopropyl-benzaldehyd mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. Natriumacetat auf 170—175° (WIDMAN, *B.* **19**, 413). — Tafeln (aus Benzol). F: 141°. Äußerst löslich in Alkohol und Äther, leicht in warmem Benzol, unlöslich in Ligroin. — $NaC_{12}H_{12}O_4N + 3H_2O$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $KC_{12}H_{12}O_4N$ (bei 100°). — $Ca(C_{12}H_{12}O_4N)_2 + 3H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{12}O_4N)_2 + 5^1/_2H_2O$. Blätter. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 1900 Tln. kalten Wassers.

Äthylester $C_{14}H_{17}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure mit Alkohol + HCl (WIDMAN, *B.* **19**, 414). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 58—59°.

7. ***β-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-acrylsäure, 2.4.5-Trimethyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

6-Nitro-2.4.5-trimethyl-zimtsäure $C_{12}H_{13}O_4N = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 6-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 135° im geschlossenen Rohr (GATTERMANN, *A.* **347**, 379). — Gelbliche Blätter (aus Alkohol). F: 186—187°.

8. ***3-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$.
B. Man bringt 3-Brom-1-phenyl-cyclopentan in Äther mit Magnesium in Reaktion und leitet dann unter Kühlung CO_2 ein (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 207). — Dickes Öl, das in der Kältemischung glasig erstarrt. — Ammoniumsalz. Nadeln. — $AgC_{12}H_{13}O_2$. Lichtbeständig. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_{12}H_{13}O_2)_2$. Nadeln (aus Wasser).

9. ***2-β-Phenäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC \\ H_2C \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_3H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man läßt 2-Styryl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (S. 645) mehrere Tage mit HBr in Eisessig stehen, reduziert das entstandene Produkt mit Natriumamalgam und behandelt mit PCl_5, dann mit konz. wäßr. Ammoniak (v. D. HEIDE, *B.* **37**, 2106). — Blättchen. F: 104—105°.

2-[2¹.2²-Dibrom-2²-phenyl-äthyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_3H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Styryl-cyclopropan-carbonsäure-(1) und Brom in Chloroform (v. D. HEIDE, *B.* **37**, 2105). — Krystalle (aus Äther). F: 203—204°.

5. Carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_2$.

1. ***α-Phenyl-α-hexylen-β-carbonsäure, α-Benzal-n-capronsäure, α-Butylzimtsäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzaldehyd, n-Capronsäureanhydrid und Natriumacetat bei 140—150° im geschlossenen Rohr (MICHAEL, *B.* **34**, 929). Aus Benzaldehyd, Natrium-n-capronat und Acetanhydrid (M.). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 83—84°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in organischen Mitteln.

2. ***β-Phenyl-α-hexylen-α-carbonsäure, β-Butyl-zimtsäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Man löst β-Butyl-β-phenyl-hydracrylsäure (Syst. No. 1077) in konz. Schwefelsäure und fällt mit Eis (SCHROETER, *B.* **41**, 12). — Krystalle (aus Petroläther). F: 48—49° (unscharf). — $AgC_{13}H_{15}O_2$. Schwer löslich.

3. ***δ-Methyl-α-phenyl-α-amylen-β-carbonsäure, α-Benzal-isocapronsäure, α-Isobutyl-zimtsäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und isobutylessigsaurem Natrium im geschlossenen Rohr auf schließlich 108° (MICHAEL, *B.* **34**, 930). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in organischen Mitteln.

4. ***β-Methyl-ε-phenyl-γ-amylen-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-γ-benzylvinylessigsäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von 30 g P_2O_5 auf 50 g γ-Oxy-β-methyl-δ-amylen-β-carbonsäure-äthylester (Bd. III, S. 381) in 50 g Benzol; man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 366). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{20}: 195°. — Liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei 40°, Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und Behandlung mit Wasserdampf Dimethylmalonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-γ-benzyl-butyrolacton (Syst. No. 2510) und Benzoesäure. Bei der Einw. von Brom in CS_2-Lösung entsteht ein Dibromid, das sofort in ein öliges Bromlacton übergeht. — $Ca(C_{13}H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methylalkohol (B., C., *Bl.* [3] **35**, 369). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{17}: 154°.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der α.α-Dimethyl-γ-benzyl-vinylessigsäure und Alkohol (B., C., *Bl.* [3] **35**, 369). Eine fernere Bildung s. o. bei der Säure. — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{12}: 154°.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_3 (B., C., *Bl.* [3] **35**, 369). — Flüssigkeit von stechendem, unangenehmem Geruch. Kp_{20}: 158—159°.

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3 in Äther (B., C., *Bl.* [3] **35**, 369). — Blättchen (aus Äther). F: 104—105°.

5. ***δ-Methyl-β-phenyl-α-amylen-α-carbonsäure, β-Isobutyl-zimtsäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Man löst β-Isobutyl-β-phenyl-hydracrylsäure (Syst. No. 1077) in konz. Schwefelsäure und fällt mit Eis (SCHROETER, *B.* **40**, 1602). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85—86°. Leicht löslich in Petroläther.

6. ***α-[4-Isopropyl-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, β-[4-Isopropyl-phenyl]-methacrylsäure, α-Cuminal-propionsäure, α-Methyl-4-isopropyl-zimtsäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von Cuminol mit 3 Tln. Propionsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat auf 180° im geschlossenen Rohr (PERKIN, *Soc.* **31**, 401; *J.* **1877**, 791). Durch Einw. von HI auf β-Oxy-α-methyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1077) bei 100° (5—6 Stdn.) (GRIGOROWITSCH, Ж. **32**, 327; *C.* **1900** II, 533). Durch Oxydation von α-Methyl-α-cuminal-aceton (Bd. VII, S. 379) mit unterchloriger Säure (HARRIES, WARUNIS, *A.* **330**, 264). — Schiefe Prismen (aus Petroläther). F: 90—91° (P.). Leicht löslich in Alkohol und siedendem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther (P.). — $AgC_{13}H_{15}O_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (P.).

7. ***2-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Phenyl-hexahydrobenzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Wird erhalten, wenn man [α.ε-Dibrom-n-amyl]-benzol (Bd. V, S. 434) in alkoh.-äther. Lösung mit je 2 Mol.-Gewichten Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat behandelt, den entstandenen 2-Phenyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift und die rohe Dicarbonsäure bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung auf 150—160°, schließlich kurze Zeit auf 175—180° erhitzt (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57**, 316). Neben 2-Phenyl-1-äthylon-cyclohexan (Bd. VII, S. 380) durch Kochen von 2-Phenyl-1-äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1296) mit alkoh. Kalilauge (K., P.). — Prismen (aus Petroläther). F: 104—105°. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt destillieren. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in warmem Petroläther, leicht in Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Äther. — $AgC_{13}H_{15}O_2$. Schwer löslich in heißem Wasser.

8. ***4-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 4-Phenyl-hexahydrobenzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Natrium in die siedende Lösung von 3 g Diphenyl-carbonsäure-(4) in 300 g Amylalkohol (RASSOW, *A.* **282**, 147). Entsteht aus der niedrigschmelzenden Form (s. u.) durch 8-stdg. Erhitzen mit 10 Tln. rauchender Salzsäure auf 180° (R.). — Blättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 202°. — Beim Erwärmen mit Permanganatlösung entsteht 4-Phenyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1085) und dann Benzoesäure. Wandelt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° zum Teil in die niedrigschmelzende Form um. — $AgC_{13}H_{15}O_2$. Unlöslich in Wasser.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Entsteht aus der hochschmelzenden Form (s. o.) durch Umlagerung bei 6-stdg. Erhitzen mit 10 Tln. rauchender Salzsäure auf 170—180° (RASSOW, *A.* **282**, 150). Entsteht auch in kleiner Menge neben der hochschmelzenden Form beim Behandeln von Diphenyl-carbonsäure-(4) mit Amylalkohol und Natrium (R.). — Nädelchen (aus 40%igem Alkohol). F: 113°. Löslich in etwa 1000 Tln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther und Petroläther, sehr wenig in kaltem Wasser. — Bei langem Kochen mit $KMnO_4$ entsteht Benzoesäure. Wandelt sich bei 8-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° größtenteils in die hochschmelzende Form um. — $AgC_{13}H_{15}O_2$. Etwas löslich in heißem Wasser.

6. Carbonsäuren $C_{14}H_{18}O_2$.

1. ***α-[4-Isopropyl-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, α-Cuminal-buttersäure, α-Äthyl-4-isopropyl-zimtsäure*** $C_{14}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cuminol, Buttersäureanhydrid und Natriumacetat bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 180° im geschlossenen Rohr (PERKIN, *Soc.* **31**, 402; *J.* **1877**, 791). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°.

2. ***Eudesmiasäure*** $C_{14}H_{19}O_2$ s. bei Eucalyptusöl, Syst. No. 4728.

7. Carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_2$.

1. ***1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Phenyl-dihydroisolauronolsäure*** $C_{15}H_{20}O_2 = \begin{matrix}H_2C\text{—}CH\cdot CO_2H\\H_2C\text{——}C(CH_3)_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isolauronolsäure mit $AlCl_3$ in Benzol bei Zimmertemperatur (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **4**, 735; *C.* **1907** II, 2046). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther oder Äther). F: 119° (korr.).

2. ***1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(5)*** $C_{15}H_{20}O_2$ = H_2C—$C(CH_3)\cdot C_6H_5$ / H_2C—$CH\cdot CO_2H$ $>C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. EIJKMAN, *C.* **1907** II, 2046. — *B.* Findet sich unter den Produkten der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Camphersäureanhydrid und Benzol (BURCKER, *Bl.* [3] **13**, 902). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 142° (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 837). Kp_{760}: 320° (BU.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser (BU.). $[\alpha]_D^{?}$: + 6° 56′ (in 5%iger alkoh. Lösung) (BL., *Bl.* [3] **21**, 838). Die Säure wird aus ihren alkal. Lösungen durch CO_2 quantitativ gefällt (BL., *Bl.* [3] **19**, 354). — Erhitzt man sie mit 2 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 2) je 5 Stdn. auf 100°, 150°, 200° und 210—220°, so entsteht ein Gemisch (Kp: 215—270°) von Kohlenwasserstoffen, das zur Hälfte aus Naphthalin besteht (BL., *Bl.* [3] **19**, 216). — $AgC_{15}H_{19}O_2$ (BU.). — $Ba(C_{15}H_{19}O_2)_2 + 9 H_2O$. Kryställchen (BU.).

Methylester $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Methylalkohol + HCl (BURCKER, *Bl.* [3] **13**, 904). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 93—94° (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 838). $[\alpha]_D^{16}$: + 11° 53′ (in 3%iger alkoh. Lösung) (BL.).

Äthylester $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und Alkohol + HCl (BURCKER, *Bl.* [3] **13**, 903). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin sphenoidisch (DUFET, *Bl.* [3] **13**, 903; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 653). F: 48—50° (BU.). Sehr leicht löslich in Petroläther (BU.).

Isobutylester $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 71° bis 72°; unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{18}$: — 1° 30′ (in 1½%iger alkoh. Lösung) (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 839).

Chlorid $C_{15}H_{19}OCl = C_6H_5\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 839). — Nadeln. F: ca. 60°. — Zersetzt sich gegen 150° unter Bildung von 1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-cyclopenten-(4) (?) (Bd. V, S. 526).

3. ***α-[5.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure, hyposantonige Säure*** $C_{15}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Bei 2-tägigem Digerieren von 3 g Hypo- oder Isohyposantonin (Syst. No. 2464) in 300 ccm Essigsäure von 95% und einigen Tropfen Salzsäure mit Zinkgranalien (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **26** II, 456). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 95,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{28}$: 75,95° (in absol. Alkohol; 3,86 g in 100 ccm Lösung). — Beim Erhitzen mit Kali auf 300° im Vakuum entstehen Propionsäure, 1.4-Dimethyl-naphthalin und Dihydrodimethylnaphthalin. — $AgC_{15}H_{19}O_2$. — $Ba(C_{15}H_{19}O_2)_2 + 2 H_2O$. Nadeln.

Methylester $C_{16}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_9\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und CH_3I (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **26** II, 459). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 43°. $[\alpha]_D^{28}$: + 79,14° (in absol. Alkohol; 3,47 g in 100 ccm Lösung).

8. 1.2.2-Trimethyl-3-benzyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Phenylcampholsäure

$C_{16}H_{22}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Campholid (Syst. No. 2460) mit Benzol und $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1907** I, 1616). — F: 132°.

9. 1.2.2-Trimethyl-3-β-phenäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Benzylcampholsäure

$C_{17}H_{24}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

1.2.2-Trimethyl-3-[3²-brom-3²-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Bromphenylhomocampholsäure $C_{17}H_{23}O_2Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.2.2-Trimethyl-3-styryl-cyclopentan-carbonsäure-(1) und HBr in kaltem Eisessig (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **133**, 80). — Krystalle. F: 135°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. $[\alpha]_D$: + 44,8° (in Toluol). — Beim Erhitzen mit HBr in Eisessig auf 100° entsteht 1.2.2-Trimethyl-3-[3²-phenyl-äthylol-(3²)]-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1086). Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge ein Gemisch von 1.2.2-Trimethyl-3-styryl-cyclopentan-carbonsäure-(1) und 1.2.2-Trimethyl-3-[3²-phenyl-äthylol-(3²)]-cyclopentan-carbonsäure-(1).

10. Carbonsäuren $C_{20}H_{30}O_2$.

1. ***Abietinsäure*** $C_{20}H_{30}O_2$ s. bei Terpentin, Syst. No. 4740.

2. ***Laricinolsäure*** $C_{20}H_{30}O_2$ s. bei Lärchenterpentin, Syst. No. 4740.

3. ***Pimarsäuren*** $C_{20}H_{30}O_2$ s. bei Galipot, Syst. No. 4740, und bei Sandarakharz, Syst. No. 4741.

4. ***Copaivasäure*** $C_{20}H_{30}O_2$ s. bei Copaivabalsam, Syst. No. 4745.

11. α-Phenyl-α-hexadecylen-β-carbonsäure, α-Benzal-palmitinsäure, α-n-Tetradecyl-zimtsäure, „Phenylheptadecylensäure" $C_{23}H_{36}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 6 g trocknes palmitinsaures Natrium, 4 g Benzaldehyd und 20 g Palmitinsäureanhydrid während 36 Stdn. von 85° bis 170° (Krafft, Rosiny, *B.* **33**, 3578). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87—88°. — $AgC_{23}H_{35}O_2$.

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. Bruni, *R. A. L.* [5] **13** I, 629. — *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von ω-Brom-styrol (Bd. V, S. 477) mit Natrium und Kohlendioxyd (Glaser, *A.* **154**, 140; vgl. Nef, *A.* **308**, 268). Aus dem Produkt, das durch Kochen von Styroldibromid (Bd. V, S. 356) mit alkoh. Kalilauge entsteht, durch Behandlung mit CO_2 und Natrium in Äther (Erlenmeyer, *B.* **16**, 152). Bei der Einw. von CO_2 auf die Natriumverbindung des Phenylacetylens (G.). Bei der Einw. von CO_2 auf Phenylacetylenylmagnesiumbromid (Tiffeneau, *C. r.* **135**, 1347). Aus 1 Mol.-Gew. α-Chlor-zimtsäure beim Erhitzen mit 2,5 Mol.-Gew. 20%iger wäßr. Kalilauge (Mulliken, Dissertation [Leipzig 1890], S. 31; Sudborough, James, *Soc.* **89**, 112). Beim Kochen von α-Brom-zimtsäure (G., *A.* **154**, 146) oder von Allo-α-brom-zimtsäure (Barisch, *J. pr.* [2] **20**, 181) mit alkoh. Kali. Aus β-Brom-zimtsäure oder aus Allo-β-brom-zimtsäure beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge (Sud., Thompson, *Soc.* **83**, 1162); die HBr-Abspaltung aus Allo-β-brom-zimtsäure erfolgt schwieriger als aus β-Brom-zimtsäure (Sud., Thompson, *Soc.* **83**, 1163, 1167), nach Michael (*B.* **34**, 4226) aber rascher als aus β-Brom-zimtsäure. — *Darst.* Man schüttelt 1 Mol.-Gew. Zimtsäuredibromid in der Kälte mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge und trennt nach dem Eindampfen die beiden entstandenen stereoisomeren α-Brom-β-phenyl-acrylsäuren durch Überführung in die entsprechenden Bariumsalze. Durch 15—20 Minuten langes Erhitzen auf 205—210° führt man die Allo-α-brom-zimtsäure in α-Brom-zimtsäure über und erhitzt dann diese 2 Stdn. auf dem Wasserbade mit 20%iger Kalilauge (2,5 Mol. KOH auf 1 Mol. Säure) (Sud., Th., *Soc.* **83**, 1155; vgl. Michael, *B.* **34**, 3648). 25 g α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-äthylester werden in eine Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in Alkohol eingetragen, das Gemisch 4 Stdn. lang am Kühler gekocht, dann der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit verd. Schwefelsäure versetzt; die ausgeschiedene Phenylpropiolsäure löst man in Soda, fällt mit H_2SO_4 aus und krystallisiert die freie Säure aus Wasser um (Liebermann, Sachse, *B.* **24**, 4113 Anm. 1; vgl. Perkin, *Soc.* **45**, 172).

Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Wasser oder CS_2). Rhombisch (?) (Haushofer, *Soc.* **45**, 173). F: 136—137° (G.), 137° (Bar.); schmilzt unter Wasser bei etwa 80°; sublimierbar (G.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). Kryoskopisches Verhalten in Hydrozimtsäure: Bruni, *R. A. L.* [5] **11** II, 194. Molekular-Refraktion der Lösung von Phenylpropiolsäure in Phenylpropiolsäure-äthylester, Alkohol und Aceton: Moureu, *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 554. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}9 \times 10^{-3}$ (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 279; vgl. auch Manthey, *B.* **33**, 3084). — Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoesäure oxydiert (G.). Einw. von Ozon: Molinari, *B.* **40**, 4157; **41**, 585, 2782; vgl. dagegen Harries, *B.* **40**, 4907; **41**, 1227; **42**, 456. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in Zimtsäure umgewandelt (Aronstein, Holleman, *B.* **22**, 1181). Läßt sich durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Pd zu cis-Zimtsäure (S. 591) und weiter zu Hydrozimtsäure reduzieren (Paal, Hartmann, *B.* **42**, 3930). Mit Natriumamalgam entsteht Hydrozimtsäure (G.). Liefert mit 1 Mol. Brom zwei stereoisomere α.β-Dibrom-zimtsäuren (S. 601) (Roser, Haseloff, *B.* **20**, 1576; *A.* **247**, 139). Beim Stehen mit Jod in Gegenwart von wasserfreiem FeI_2 entsteht α.β-Dijod-zimtsäure (Lie., Sa., *B.* **24**, 4113). Jodzahl: Mol., *B.* **40**, 4157. Geschwindigkeit der Addition von Jod: James, Sud., *Soc.* **91**, 1042. Phenylpropiolsäure gibt mit kaltgesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure in der Kälte als Hauptprodukt Allo-β-brom-zimtsäure, als Nebenprodukt β-Brom-zimtsäure (Mi.,

Browne, *B.* **19**, 1379; **20**, 552; Sud., Th., *Soc.* **83**, 1158), während bei Einw. einer kaltgesättigten Lösung von HBr in Eisessig auf Phenylpropiolsäure im Sonnenlicht bei 0° β-Brom-zimtsäure Hauptprodukt, Allo-β-brom-zimtsäure Nebenprodukt ist (Sud., Th., *Soc.* **83**, 1160). Behandelt man Phenylpropiolsäure in Benzol oder CS_2 mit HBr, so entsteht fast ausschließlich α-Brom-zimtsäure, während sich bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel daneben β-Brom-zimtsäure und Allo-β-brom-zimtsäure bilden (Sud., Th., *Soc.* **83**, 1160). Geht in konz., auf 0° abgekühlter Jodwasserstoffsäure in β-Jod-zimtsäure und Allo-β-jodzimtsäure über (Mi., *B.* **34**, 3658). Beim Lösen von Phenylpropiolsäure in konz. Schwefelsäure wird Benzoylessigsäure gebildet (Perkin, *Soc.* **45**, 178). Beim Behandeln von Phenylpropiolsäure mit Thionylchlorid (Watson, *Soc.* **85**, 1324) oder mit Phosphorpentachlorid (Stockhausen, Gattermann, *B.* **25**, 3537) entsteht Phenylpropiolsäurechlorid. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (Mi., *B.* **39**, 1909; vgl. Lanser, *B.* **32**, 2478) oder mit Essigsäureanhydrid (Mi., Bu., *Am.* **20**, 89) entsteht das Anhydrid der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) $C_{18}H_{10}O_3$ (Syst. No. 2486). Phenylpropiolsäure zerfällt beim Erhitzen mit Baryt oder beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° in CO_2 und Phenylacetylen (G., *A.* **154**, 151). Hydrazinhydrat erzeugt 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (v. Rothenburg, *J. pr.* [2] **51**, 61). Veresterungsgeschwindigkeit der Phenylpropiolsäure: Sudborough, Roberts, *Soc.* **87**, 1853.

Natriumsalz. Weißes, mäßig hygroskopisches Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die 25%ige wäßr. Lösung führt den Handelsnamen „Thermiol" (Zernik, *C.* **1905 I**, 1728). Bactericide Wirkung: Kozai, *C.* **1906** I, 1758. — $KC_9H_5O_2$ (bei 100°). Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $Cu(C_9H_5O_2)_2 + 4 H_2O$. Blaue Blättchen (aus Wasser). Verliert schon bei 80—90° Kohlensäure (G.). Beim gelinden Erwärmen mit Pyridin, Chinolin oder Äthylamin entstehen Phenylacetylenkupfer und Diphenyldiacetylen (Bd. V, S. 693) (Straus, *A.* **342**, 224). — $AgC_9H_5O_2$. Schwer löslich in Wasser (G.). — $Ba(C_9H_5O_2)_2$. Nädelchen, erhalten durch Kochen eines der Hydrate mit Alkohol. Krystallisiert bei langsamem Abkühlen einer heißgesättigten wäßr. Lösung in quadratischen Tafeln mit $^1/_2 H_2O$, beim Verdunsten der wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln mit 2 H_2O, bei niedriger Temperatur in Blättern mit 3 H_2O (G., *A.* **154**, 142, 146).

Methylester $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (Liebermann, Sachse, *B.* **24**, 2589). — Krystallisiert in reinem Zustande beim Abkühlen (Moureu, *Bl.* [3] **31**, 495). F: 25—26°; Kp_{16}: 132—133° (M., *A. ch.* [8] **7**, 559). Kp_{48}: 159—160° (Baucke, *R.* **15**, 123 Anm.). $D_4^{30,5}$: 1,0768 (M., *A. ch.* [8] **7**, 559). Kryoskopisches Verhalten in Zimtsäuremethylester: Bruni, *R. A. L.* [5] **11 II**, 194. $n_\alpha^{30,5}$: 1,5535; $n_D^{30,5}$: 1,56006; $n_\gamma^{30,5}$: 1,5952 (M., *A. ch.* [8] **7**, 559). Molekular-Refraktion und -Dispersion: M., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 559. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung je nach den Versuchsbedingungen Benzoylessigsäuremethylester-dimethylacetal allein oder neben einer geringen Menge β-Methoxy-zimtsäure-methylester (M., *C. r.* **137**, 260; *Bl.* [3] **31**, 495). Bei der Einw. von Diazoessigsäuremethylester entstehen die Ester der 5-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) und der 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3671) (Buchner, Fritsch, *B.* **26**, 257; Bu., Behaghel, *B.* **27**, 3247). — Wirkt auf die Haut stark ätzend (M., *Bl.* [3] **31**, 495).

Äthylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure mit Alkohol und HCl (Perkin, *Soc.* **45**, 174). Aus Phenylacetylennatrium und Chlorameisensäureäthylester in Äther (Nef, *A.* **308**, 280). — Öl. Destilliert bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei 260—270° (P.). Kp_{22}: 153° (N.), Kp_{12-13}: 151—152° (Sudborough, Thompson, *Soc.* **83**, 1161), Kp_{13}: 144°; D_4^{13}: 1,0632; n_α^{13}: 1,5500; n_D^{13}: 1,5566; n_γ^{13}: 1,5897 (Moureu, *A. ch.* [8] **7**, 560). Molekular-Refraktion und -Dispersion: Mou., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 560. — Polymerisiert sich bei 12-stdg. Erhitzen auf 210° zu 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester (Syst. No. 2486) (Pfeiffer, Möller, *B.* **40**, 3841). Liefert mit Brom einen α.β-Dibrom-zimtsäure-äthylester (S. 602), bei dessen Verseifung beide stereoisomeren α.β-Dibrom-zimtsäuren entstehen (Ruhemann, Cunnington, *Soc.* **75**, 960). Löst sich in konz. Schwefelsäure; aus dieser Lösung wird durch Eis Benzoylessigsäure-äthylester gefällt (Baeyer, *B.* **15**, 2705). Liefert mit konz. wäßr. Ammoniak Phenylpropiolsäureamid (Moureu, Lazennec, *C. r.* **142**, 212; *Bl.* [3] **35**, 522). Mit Hydroxylamin in Alkohol entsteht 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (Mou., Lazennec, *Bl.* [4] **1**, 1080). Vereinigt sich mit Phenolaten zu β-Aryloxy-zimtsäure-äthylester (Syst. No. 1081) (R., Beddow, *Soc.* **77**, 984). Reagiert mit dem Natriumsalz des Resorcinmonomethyläthers unter Bildung von β-[3-Methoxy-phenoxy]-zimtsäureäthylester $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1081) und mit dem Natriumsalz des Phloroglucindiäthyläthers unter Bildung von β-[3.5-Diäthoxy-phenoxy]-zimtsäureäthylester (R., *Soc.* **83**, 1134). Gibt in Gegenwart von Natriumäthylat in absol.-äther. Suspension mit Aceton 2-Methyl-6-phenyl-γ-pyron und mit Acetophenon 2.6-Diphenyl-γ-pyron neben δ.ε-Dioxo-β.ζ-diphenyl-γ-benzoyl-β-hexylen (Bd. VII, S. 879) (R.,

Soc. **93**, 433). In Gegenwart von Natriumäthylat entstehen mit Acetylaceton 6-Methyl-4-phenyl-5-acetyl-α-pyron $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CH \text{------------} CO \diagdown \\ \diagdown C(CO \cdot CH_3):C(CH_3) \diagup \end{smallmatrix} O$ (Syst. No. 2481) und β-Phenyl-γ.γ-diacetyl-crotonsäure-äthylester (Syst. No. 1319); mit Benzoylaceton erhält man die Verbindung $C_{19}H_{14}O_3$ (4.6-Diphenyl-5-acetyl-α-pyron oder 6-Methyl-4-phenyl-5-benzoyl-α-pyron; Syst. No. 2485) (R., *Soc.* **75**, 411). Phenylpropiolsäureester reagiert mit Natriummalonester unter Bildung von β-Phenyl-β-propylen-α.α.γ-tricarbonsäure-triäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 22; R., CU., *Soc.* **73**, 1015). Vereinigt sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Acetessigester zu 6-Methyl-4-phenyl-α-pyron-carbonsäure-(5)-äthylester $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CH \text{------------} CO \diagdown \\ \diagdown C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(CH_3) \diagup \end{smallmatrix} O$; analog mit Benzoylessigester zu 4.6-Diphenyl-α-pyron-carbonsäure-(5)-äthylester (R., *Soc.* **75**, 251). Gibt in Benzol mit Natriumbenzamid 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolin (Syst. No. 3226) und 4-Oxy-4-benzoylamino-5-oxo-2.3-diphenyl-pyrrolin (Syst. No. 3226) (R., *Soc.* **95**, 988; vgl. R., *Soc.* **97**, 462). Kondensiert sich mit der Natriumverbindung des m-Toluylsäureamids in Benzol zu 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-m-tolyl-pyrrolin (Syst. No. 3226); analoge Verbindungen entstehen mit den Natriumverbindungen anderer aromatischer Säureamide (R., *Soc.* **95**, 1605). Bei der Einw. des Natriumsalzes des Phenylessigsäureamids in Benzol entsteht Phenacetyl-phenylpropiolsäureamid; analoge Verbindungen entstehen mit den Natriumverbindungen anderer fettaromatischer oder aliphatischer Säureamide (R., *Soc.* **95**, 991). In Gegenwart von $NaO \cdot C_2H_5$ entsteht mit Harnstoff 5-Benzal-hydantoin, mit Thioharnstoff 5-Benzal-2-thiohydantoin, mit Guanidin 5-Benzal-hydantoin-imid-(2) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:C \text{---} NH \diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad C:NH \\ \quad CO \text{---} NH \diagup \end{matrix}$ (R., STAPLETON, *Soc.* **77**, 241). Mit der Natriumverbindung des Phenylharnstoffes entsteht N-Phenyl-N′-phenylpropiolyl-harnstoff (R., *Soc.* **95**, 1609). Kondensiert sich mit primären Aminen unter Bildung von Verbindungen $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot R):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot R) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (MOU., LAZENNEC, *C. r.* **143**, 596; *Bl.* [3] **35**, 1190). Mit Diäthylamin erhält man β-Diäthylamino-zimtsäure-äthylester (R., CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 956). Mit Benzamidin kondensiert sich Phenylpropiolsäure-äthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von 2-Phenyl-4-benzal-glyoxalon-(5) (Syst. No. 3573) (R., CU., *Soc.* **75**, 959); bei Wasserbadtemperatur entsteht daneben 6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3573) (R., STAPLETON, *Soc.* **77**, 244). Phenylpropiolsäureäthylester liefert beim Erhitzen mit Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) in Äther im geschlossenen Rohr auf 100° 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3903) (MICHAEL, LUEHN, HIGBEE, *Am.* **20**, 393; vgl. DIMROTH, FESTER, *B.* **43**, 2222 Anm.).

[d-Amyl]-ester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure mit akt. Amylalkohol („Alkohol von CLAUDON", Bd. I, S. 386) und konz. Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 580). — Kp_{55}: 210° (korr.); D_4^{20}: 1,0035; $[\alpha]_D$: +5,58° (W., *Ph. Ch.* **20**, 580). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* **55**, 17.

[l-Menthyl]-ester $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Phenylpropiolsäure und wenig überschüssigem l-Menthol (Bd. VI, S. 28) bei 140° (HILDITCH, *Soc.* **93**, 6). Aus Phenylpropiolsäure-chlorid und l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **369**, 315, 329). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 33° (H.), 67° (R.). Kp_{30}: 235—238°; D_4^{20}: 1,0595; n_D^{17}: 1,5239; $[\alpha]_D^{21}$: —58,65° (in Chloroform; p = 10) (H.); $[\alpha]_D^{20}$: —71,77° (in Benzol; p = 9,84) (R.).

[d-Bornyl]-ester $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein auf 130° erhitztes Gemisch von Phenylpropiolsäure und d-Borneol (Bd. VI, S. 73) (HILDITCH, *Soc.* **93**, 7). — Gelbliche Krystalle. F: 45°. Kp_{21}: 228—230°. D_4^{15}: 1,0884. n_D^{17}: 1,55. $[\alpha]_D^{21}$: +31,05° (in Chloroform; p = 10).

Chlorid, Phenylpropiolylchlorid $C_9H_5OCl = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COCl$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure mit PCl_5 (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3537; RUPE, *A.* **369**, 329) oder besser mit Thionylchlorid (WATSON, *Soc.* **85**, 1324; RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1389). — Erstarrt im Kältegemisch zu einer Krystallmasse (ST., G.; RUPE). Kp_{25-30}: 130—133° (ST., G.), Kp_{17}: 115—116° (RUPE), Kp_{12}: 119° (W.). — Reagiert mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{12}$ (Bd. V, S. 643) (W.).

Verbindung $C_{25}H_{20}O_6$. *B.* Aus 5 g Natrium-malonester und 4,5 g Phenylpropiolylchlorid in absol. Äther, neben dem Anhydrid der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 2486) (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1395). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol.

Phenylpropiolsäure-amid $C_9H_7ON = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak in der Kälte auf Phenylpropiolsäure-äthylester (s. o.) (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **142**, 212; *Bl.* [3] **35**, 522) oder auf Phenylpropiolyl-carbamidsäure-äthylester (S. 636) (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 452). — Nadeln (aus Wasser). Monoklin (BAUCKE,

R. **15**, 124). F: 99—100° (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3537), 106° (M., L., *C. r.* **142**, 212; *Bl.* [3] **35**, 522), 108—109° (R., P.). Leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Chloroform, weniger in Äther, schwer in kaltem Wasser (M., L., *C. r.* **142**, 212; *Bl.* [3] **35**, 522). Refraktion in Acetonlösung: M., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 563. — Geht beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in Benzoylacetamid über (M., L., *C. r.* **142**, 212; *Bl.* [3] **35**, 522). Geht auch beim Kochen der alkoh. Lösung am Rückflußkühler in Gegenwart der äquimolekularen Menge Piperidin in Benzoylacetamid über; intermediär entsteht hierbei β-Piperidino-zimtsäure-amid (Syst. No. 3038) (M., L., *C. r.* **144**, 806; *Bl.* [4] **1**, 1070). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (M., L., *C. r.* **142**, 1535; *Bl.* [3] **35**, 852). Kondensiert sich mit Phenol in Gegenwart von Natrium unter Bildung von β-Phenoxy-zimtsäure-amid; analog reagieren o-Kresol und Guajacol (M., L., *C. r.* **142**, 894; *Bl.* [3] **35**, 536).

N-Phenylpropiolyl-phenacetamid, N-Phenacetyl-phenylpropiolsäureamid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenacetamid und Phenylpropiolsäure-äthylester in siedendem Benzol (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 991). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 209—210°.

N.N-Bis-[phenylpropiolyl]-benzamid $C_{25}H_{15}O_3N = (C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CO)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von trocknem, in Benzol suspendiertem Natriumbenzamid mit Phenylpropiolylchlorid (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 988). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 242°.

N-Phenylpropiolyl-carbamidsäure-äthylester, N-Phenylpropiolyl-urethan $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-carbamidsäure-äthylester und Phenylpropiolsäure-äthylester in Äther (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 451). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 100°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. — Gibt mit konz. Ammoniak Phenylpropiolsäure-amid.

N-Brom-phenylpropiolsäureamid, Phenylpropiolsäure-bromamid $C_9H_6ONBr = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Man gibt zu 1 g Phenylpropiolsäureamid die äquimolekulare Menge Kaliumhypobromitlösung (enthaltend 40 g BrOK auf 1 Liter), kühlt durch Eis, bringt das Volumen durch Eiswasser auf 200 ccm und fällt durch eiskalte $1^0/_0$ige Essigsäure (BAUCKE, *R.* **15**, 125). — Niederschlag. — AgC_9H_5ONBr. Niederschlag.

Phenylpropiolsäure-nitril $C_9H_5N = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CN$. *B.* Aus dem Oxim des Phenylpropiolaldehyds und Essigsäureanhydrid (CLAISEN, *B.* **36**, 3671). Aus Phenylpropiolsäureamid und P_2O_5 (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [3] **35**, 525). — F: 38—40° (CL.). F: 41°; Kp: 228° bis 229° (korr.); Kp_{12}: 105—106°; $D_4^{41,5}$: 1,0046 (M., L., *Bl.* [3] **35**, 525). $n_\alpha^{41,5}$: 1,5775; $n_D^{41,5}$: 1,58535; $n_\gamma^{41,5}$: 1,62066 (M., *A. ch.* [8] **7**, 562). — Geht bei tagelanger Einw. von 10 Tln. konz. Schwefelsäure in Benzoylacetamid über (M., L., *Bl.* [3] **35**, 525). Bildet mit Hydroxylamin je nach den Versuchsbedingungen das Imid des 3-Phenyl-isoxazolons-(5) (Syst. No. 4279) oder eine isomere Verbindung $C_9H_8ON_2$ (s. u.) (M., L., *Bl.* [4] **1**, 1084). Kondensiert sich mit Methylalkohol zu β-Methoxy-zimtsäurenitril, mit Phenol zu β-Phenoxy-zimtsäurenitril; analog verläuft die Reaktion mit Äthylalkohol, Propylalkohol, o-Kresol, Thymol, Guajacol (M., L., *Bl.* [3] **35**, 526, 531). Lagert primäre und sekundäre Amine an unter Bildung von Verbindungen $C_6H_5\cdot(NH\cdot R){:}CH\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C({:}N\cdot R)\cdot CH_2\cdot CN$ (M., L., *Bl.* [3] **35**, 1179). Bildet bei der Einw. von Hydrazin bezw. Phenylhydrazin das Imid des 3-Phenyl-pyrazolons-(5) (Syst. No. 3568) bezw. das Imid des 1.3-Diphenyl-pyrazolons-(5) (M., L., *Bl.* [4] **1**, 1076). — Der Dampf reizt stark (M., L., *Bl.* [3] **35**, 525).

Verbindung $C_9H_8ON_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgenden Zusatz einer Lösung von 1,65 g Phenylpropiolsäurenitril und 0,32 g Natrium in je 10 ccm absol. Alkohol zu einer Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin in 50 ccm absol. Alkohol (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [4] **1**, 1087). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 136°. Ziemlich löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und siedendem Wasser, schwer in Äther und Benzol, leicht in verd. Salzsäure. Erzeugt in verd. salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ sofort einen gelatinösen, in überschüssiger HNO_3 und in NH_3 löslichen Niederschlag. Beständig gegen siedende konz. Salzsäure, verd. heiße Natronlauge und $KMnO_4$ in saurer Lösung in der Kälte. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ langsam schwach rötlich-gelb gefärbt. — $C_9H_8ON_2 + HCl$. F: 118—122°; sehr wenig beständig.

Benzoylderivat der Verbindung $C_9H_8ON_2$, $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_9H_7ON_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_9H_8ON_2$ (s. o.) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natron (M., L., *Bl.* [4] **1**, 1088). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 183—185° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in Wasser.

2-Nitro-phenylpropiolsäure, o-Nitro-phenylpropiolsäure $C_9H_5O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{:}C\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt die Lösung von α.β-Dibrom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure in überschüssiger Natronlauge einige Zeit stehen und fällt dann mit HCl (BAEYER, *B.* **13**, 2258;

vgl. D. R. P. 11857; *Frdl.* **1**, 128). Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge auf 1 Mol.-Gew. α.β-Dibrom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester (C. Müller, *A.* **212**, 140). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 157° (unkorr.) unter Zersetzung zu einer braunroten Masse (C. M.). Zersetzt sich plötzlich bei 155—156° (Ba., *B.* **13**, 2258). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr schwer in $CHCl_3$, fast unlöslich in CS_2 und Ligroin (C. M.). Molekular-Refraktion in alkoh. Lösung: Moureu, *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 556. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,06 \times 10^{-2}$ (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 280). — Einw. von Ozon: Molinari, *B.* **40**, 4157; **41**, 585, 2782; vgl. dagegen Harries, *B.* **40**, 4905; **41**, 1227; **42**, 456. Wird in überschüssigem Ammoniak durch $FeSO_4$ zu 2-Amino-phenylpropiolsäure (Syst. No. 1907) reduziert (Ba., Bloem, *B.* **15**, 2147). Setzt man zur alkal. Lösung Eisenvitriol, schüttelt und filtriert, so überzieht sich das gelbe Filtrat bei längerem Stehen an der Luft mit einem metallisch schimmernden Häutchen von Indigblau (Syst. No. 3599) (C. M.). Beim Erwärmen einer sodaalkalischen Lösung mit H_2S färbt sich die Flüssigkeit in kurzem blau, und es fällt Indigo als blauer Niederschlag aus (C. M.). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird kein Farbstoff gebildet (C. M.). Versetzt man eine zum Kochen erhitzte Lösung von 2-Nitrophenylpropiolsäure in verd. Natronlauge mit etwas Traubenzucker, so scheidet sich Indigblau aus (Ba., *B.* **13**, 2260). Erhitzt man 2-Nitro-phenylpropiolsäure mit Zinkstaub in wäßr. Ammoniak unter Zusatz von Salmiak bei 40° in einer Wasserstoffatmosphäre, so lassen sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure Anthranil-essigsäure-(3) $C_6H_4\langle{N \atop C\cdot CH_2\cdot CO_2H}\rangle O$ (Syst. No. 4308) und 2-Nitro-zimtsäure isolieren (Heller, Tischner, *B.* **42**, 4561). 2-Nitro-phenylpropiolsäure gibt mit Brom in Benzol α.β-Dibrom-2-nitrozimtsäure und 2-Nitro-zimtsäure (H., T., *B.* **42**, 4567). Bei Einw. von Brom in Eisessig, zuletzt unter gelindem Erwärmen, bilden sich $1^1.1^1.1^2.1^2$-Tetrabrom-2-nitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 360) und 2-Nitro-zimtsäure (H., T.). Jodzahl der 2-Nitro-phenylpropiolsäure: Ingle, *C.* **1904 II**, 508; Molinari, *B.* **40**, 4157. Geschwindigkeit der Addition von Jod an das Kaliumsalz: James, Sudborough, *Soc.* **91**, 1043. 2-Nitro-phenylpropiolsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und 2-Nitro-phenylacetylen und mit Alkalien oder alkal. Erden in CO_2 und Isatin (Ba., *B.* **13**, 2258). 2-Nitro-phenylpropiolsäure gibt mit einer Lösung von Indoxyl (Syst. No. 3113) oder Indoxylsäure (Syst. No. 3337) in konz. Schwefelsäure sofort bereits in der Kälte Indoin (s. u.), beim Erwärmen in einer Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in Natriumcarbonat Indigblau (Ba., *B.* **14**, 1745). — $AgC_9H_4O_4N$. Niederschlag. Explodiert beim Erhitzen sehr heftig (Ba., *B.* **13**, 2259).

Indoin $C_{32}H_{20}O_5N_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2-Nitro-phenylpropiolsäure in H_2SO_4 mit Eisenvitriol (Baeyer, *B.* **14**, 1742; vgl. B., D. R. P. 12601, 14997; *Frdl.* **1**, 131, 132). Entsteht auch beim Behandeln von Bis-[2-nitro-phenyl]-diacetylen (Bd. V, S. 693) oder des isomeren Diisatogens (Syst. No. 4641) mit Eisenvitriol und konz. Schwefelsäure (B., *B.* **15**, 52; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 19266; *Frdl.* **1**, 137). Beim Behandeln von isatogenschwefliger Säure, aus 2-Nitro-phenylpropiolsäure und Disulfiten entstehend, mit konz. Schwefelsäure (B., *B.* **15**, 56). — Dem Indigo ähnliche Masse; löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfonsäure; löslich mit blauer Farbe in kaltem Anilin und in wäßr. schwefliger Säure (B., *B.* **14**, 1742). — Gibt mit alkal. Reduktionsmitteln eine Küpe; verbindet sich mit schwefliger Säure (B., *B.* **14**, 1742).

2-Nitro-phenylpropiolsäure-äthylester $C_{11}H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{:}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tafeln (aus Äther). F: 60—61° (Baeyer, *B.* **13**, 2259). — Schwefelammonium reduziert zu Indoxylsäureäthylester (Syst. No. 3337) (B., *B.* **14**, 1742). Wird durch kalte konz. Schwefelsäure in den isomeren Isatogensäureester (Syst. No. 4330) umgewandelt (B., *B.* **14**, 1741).

4-Nitro-phenylpropiolsäure $C_9H_5O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{:}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α.β-Dibrom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge (C. Müller, *A.* **212**, 138; Drewsen, *A.* **212**, 154). — *Darst.* Man löst α.β-Dibrom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester in wenig kochendem Alkohol und gibt die berechnete Menge heißer alkoh. Kalilauge hinzu, so daß das Gemisch deutlich alkalisch reagiert. Nach 1 Stde. verdünnt man mit dem doppelten Vol. Wasser, filtriert, fällt die Säure durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure, schüttelt mit Äther aus und destilliert den Äther ab (Perkin, Bellenot, *Soc.* **49**, 441). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei 181° (M.), 198° (D.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Benzol, $CHCl_3$ und Wasser (D.), sehr schwer löslich in CS_2, unlöslich in Petroläther (M.). Nimmt direkt nur 2 At. Brom auf (D.). Löst sich unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure (D.). — Geschwindigkeit der Addition von Jod an das Kaliumsalz: James, Sudborough, *Soc.* **91**, 1043. Geht beim Erwärmen mit viel konz. Schwefelsäure auf 35° in 4-Nitro-benzoylessigsäure (Syst. No. 1290) über (P., B.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser quantitativ in CO_2 und 4-Nitro-phenyl-

acetylen (D.). Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in CO_2 und p-Nitroacetophenon (D.). — $AgC_9H_4O_4N$. Amorphes, gelbliches, in Wasser schwer lösliches Pulver, das beim Erhitzen heftig verpufft und sich beim Übergießen mit konz. Salpetersäure entzündet (D.). — Das Bariumsalz bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen und sich beim Kochen mit Wasser zersetzen (D.). — Calciumsalz. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser; verpufft beim Erhitzen (D.).

Äthylester $C_{11}H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\vdots C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylpropiolsäure (S. 637) mit Alkohol und HCl (DREWSEN, *A.* **212**, 154). — Nadeln (aus Äther). F: 126°.

2. Carbonsäuren $C_{10}H_8O_2$.

1. ***γ-Phenyl-a.β-propadien-a-carbonsäure, γ-Phenyl-allen-a-carbonsäure, Benzalacrylsäure*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH:C:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. einer 5%igen alkoh. Lösung von Natriumäthylat auf Trichlormethyl-styryl-carbinol (DRBOGLAW, Ж. **32**, 229; *C.* **1900** II, 328). — Gibt mit wäßr. Alkali β-Benzoyl-propionsäure. — $AgC_{10}H_7O_2$.

2. ***m-Tolylpropiolsäure*** $C_{10}H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\vdots C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von a.β-Dibrom-β-m-tolyl-propionsäure mit alkoh. Kali (MÜLLER, *B.* **20**, 1215). — F: 109,5°. Schmilzt unter Wasser bei 97°. — Liefert mit $AgNO_3$ einen explosiven Niederschlag.

3. ***p-Tolylpropiolsäure*** $C_{10}H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\vdots C\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester der a.β-Dibrom-β-p-tolyl-propionsäure bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **347**, 359). — Prismen (aus Wasser oder Benzol). F: 148° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin p-Tolylacetylen (Bd. V, S. 514).

4. ***Inden-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4,5 g Hydrinden-carbonsäure-(2) mit 4,1 g trocknem Brom in 20 ccm trocknem Chloroform im Wasserbade (PERKIN, RÉVAY, *B.* **26**, 2253; *Soc.* **65**, 238). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Erweicht bei 222° und schmilzt gegen 230°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol. — $AgC_{10}H_7O_2$. Niederschlag.

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***δ-Phenyl-a.γ-butadien-a-carbonsäure, β-Styryl-acrylsäure*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form, Cinnamalessigsäure, „Cinnamenylacrylsäure"*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2 Tln. Zimtaldehyd, 3 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160—167° (PERKIN, *Soc.* **31**, 403; *J.* **1877**, 791). Aus Cinnamalanilin und Malonsäure beim Erwärmen in alkoh. Lösung (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2616). Aus Zimtaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von Pyridin beim Erhitzen (DOEBNER, *B.* **35**, 2137; HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 197; RIEDEL, *A.* **361**, 99). Beim Erhitzen von Cinnamalmalonsäure (Syst. No. 991) auf 210° (STUART, *Soc.* **49**, 366). Durch Destillation von Cinnamalmalonsäure unter 0,3 mm Druck (RIIBER, *B.* **38**, 2745). Durch Erhitzen von Cinnamalmalonsäure in Chinolinlösung auf 160—170°, neben der Allocinnamalessigsäure (S. 641) (LIEBERMANN, *B.* **28**, 1441; vgl. LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **35**, 2696; RIIBER, *B.* **37**, 2274). Man löst Cinnamalmalonsäure in überschüssiger siedender Natriumdisulfitlösung, kocht die Flüssigkeit, bis sie durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird, filtriert und erhitzt das Filtrat, welches die Verbindung $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(SO_3Na)\cdot CH_2\cdot CO_2Na$ enthält, mit dem gleichen Vol. Natronlauge 3 Stdn. unter Druck auf 160—180° (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 171). Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf 0,6 g Allocinnamalessigsäure in 12 ccm Benzol bei Gegenwart von 0,1 g Jod (L., *B.* **28**, 1446). Bei der Einw. von alkoh. Kali auf a.β-Dibrom-δ-phenyl-n-valeriansäure (S. 557), wobei intermediär Säuren $C_{11}H_{11}O_2Br$ entstehen (MICHAEL, GARNER, *Am.* **35**, 259, 265). Durch Erhitzen von Cinnamalaceton (Bd. VII, S. 390) mit unterchlorigsaurem Natrium auf 80—90° (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2324).

Dünne Tafeln (aus Alkohol), farblose Prismen (aus Benzol). F: 165° (SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 320), 165—166° (PERKIN; RIEDEL), 166° (HIN., TR.). Sublimiert im Vakuum des Kathodenlichtes bei 145° nach vorhergehendem Schmelzen (L., RIIBER, *B.* **33**, 2402). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther (PERKIN). Molekular-Refraktion und -Dispersion: BRÜHL, *B.* **29**, 2907. Absorptionsspektrum: BALY, SCHAEFER, *Soc.* **93**, 1809. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1311,8 Cal., bei konstantem Druck: 1312,7 Cal. (RIIBER, SCHETELIG, *Ph. Ch.* **48**, 352). — Cinnamalessigsäure gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung bei 2—3° Benzaldehyd und Traubensäure (DOE., *B.* **23**, 2374). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in δ-Phenyl-β-butylen-a-carbonsäure (S. 621) über

(PERKIN; BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 122; FITTIG, MAYER, *A.* **268**, 51; FI., HOFFMANN, *A.* **283**, 308). Gibt beim Erhitzen mit Baryt Phenylcyclobuten (Bd. V, S. 518) und 1.2-Diphenyltricyclooctan (Bd. V, S. 692) (DOE., *B.* **35**, 2137; DOE., STAUDINGER, *B.* **36**, 4318). Liefert beim Erhitzen mit Chinolin neben α-Phenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 517) und Bis-[phenylbutadien] (Bd. V, S. 692) das Anhydrid der Cinnamalessigsäure (S. 640) (DOE., STAU., *B.* **36**, 4324 Anm. 1). Gibt mit HBr in Eisessig eine bei 113,5—114,5° schmelzende Phenyldibromvaleriansäure (S. 557) (FI., PERKIN, *A.* **283**, 328). Mit 2 Mol.-Gew. Brom in CS_2 erhält man α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-n-valeriansäure (FI., PERRIN, *A.* **283**, 336; HINRICHSEN, TR., *A.* **336**, 221). Über die Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf Cinnamalessigsäure vgl. FITTIG, PERRIN, *A.* **283**, 336; HIN., TR., *A.* **336**, 221. Beim Erhitzen von Cinnamalessigsäure mit konz. Ammoniak auf 150° in geschlossenem Rohr entsteht nicht das Amid, sondern nur das Ammoniumsalz der Cinnamalessigsäure (HIN., TR., *A.* **336**, 203). Bei kurzer Einw. von Hydroxylamin auf Cinnamalessigsäure in Methylalkohol erhält man das Hydroxylaminsalz dieser Säure (s. u.) (RIEDEL, SCHULZ, *A.* **367**, 31); bei längerem Erhitzen (240 Stdn.) wird β-Amino-β-styryl-propionsäure (Syst. No. 1906) erhalten (POSNER, ROHDE, *B.* **42**, 2789). Veresterungskonstante der Cinnamalessigsäure: SUD., GIT. — Nach subcutaner Injektion von Cinnamalessigsäure an Hunden treten im Harn Acetophenon, Hippursäure (S. 225), Cinnamoylglycin (S. 588) und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1073) auf (DAKIN, *C.* **1909** II, 640). — Ammoniumsalz. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 173° (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 203). — Hydroxylaminsalz $HO\cdot NH_2 + C_{11}H_{10}O_2$. Farblose Krystalle (aus Methylalkohol). F: 135° (Zers.); unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol (RIEDEL, SCHULZ, *A.* **367**, 32). Wird beim Erwärmen mit Wasser oder verd. Alkohol, sowie durch Alkalien und Säuren unter Rückbildung der Cinnamalessigsäure zersetzt (RIEDEL, SCHULZ). — Hydrazinsalz $H_2N\cdot NH_2 + C_{11}H_{10}O_2$. Weiße Blättchen. F: 140° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (RIEDEL, SCHULZ, *A.* **367**, 17, 22). — Natriumsalz. Amorph, in Wasser nicht sehr löslich (PERKIN). — $AgC_{11}H_9O_2$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser; schwärzt sich am Licht (PERKIN). — Guanidinsalz $CH_5N_3 + C_{11}H_{10}O_2$. Gelbliche Blättchen. F: 220°; leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther (RIEDEL, *A.* **361**, 107). — Methylaminsalz $CH_5N + C_{11}H_{10}O_2$. Nädelchen (aus Benzol). F: 142—143°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther (RIEDEL). — Äthylaminsalz $C_2H_7N + C_{11}H_{10}O_2$. Blättchen (aus Benzol). F: 117—118°; leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Äther (RIEDEL). — Diäthylaminsalz $C_4H_{11}N + C_{11}H_{10}O_2$. Krystallinisch. F: ca. 80° (RIEDEL). — Propylaminsalz $C_3H_9N + C_{11}H_{10}O_2$. Blättchen. F: 140° (Aufschäumen); leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus heißen Lösungsmitteln (RIEDEL). — Butylaminsalz $C_4H_{11}N + C_{11}H_{10}O_2$. Blättchen (aus Benzol). F: 107—108°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, unlöslich in Äther (RIEDEL).

Cinnamalessigsäure-methylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Cinnamalessigsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 198) oder mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, GROEBEL, *A.* **345**, 213; POSNER, ROHDE, *B.* **42**, 2789). — Schuppen (aus Methylalkohol), Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 71° (H., T.; V., G.; RIEDEL, *A.* **361**, 100). Leicht löslich (V., G.). — Gibt in CS_2 mit 2 At.-Gew. Brom α.β-Dibrom-β-styryl-propionsäure-methylester (S. 621), mit 4 At.-Gew. Brom α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-n-valeriansäure-methylester (S. 557) (H., T., *A.* **336**, 222). Gibt mit absol.-alkoh. Ammoniak beim Erhitzen im Druckrohr auf 150—160° Cinnamalessigsäure-amid (RIE., *A.* **361**, 100). Bei mehrtägigem Stehen von Cinnamalessigsäure-methylester mit einer methylalkoholischen Lösung von Hydroxylamin bei niederer Temperatur (Winterkälte) entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH\cdot OH)_2$ (Syst. No. 1939) (RIE., SCHULZ, *A.* **367**, 32; P., RO., *B.* **42**, 2787). Bei 30-stdg. Kochen mit Hydroxylamin in Methylalkohol wird β-Amino-β-styryl-propionsäure erhalten (P., RO., *B.* **42**, 2789). Cinnamalessigsäure-methylester gibt mit Hydrazinhydrat in absol. Methylalkohol beim Stehen in der Kälte Cinnamalessigsäure-hydrazid (S. 640) (RIE., SCH., *A.* **367**, 22). Liefert mit Natriummalonester ein Produkt, das, verseift und dann über den Schmelzpunkt erhitzt, β-Styryl-glutarsäure gibt (V., G.).

Cinnamalessigsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cinnamalessigsäure, Alkohol und konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, GROEBEL, *A.* **345**, 213). — Gelbes, nicht destillierbares Öl. $D^{79,8}$: 0,9985; $n_\alpha^{79,8}$: 1,57683; $n_\beta^{79,8}$: 1,62420; $n_\gamma^{79,8}$: 1,66343 (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1209).

Cinnamalessigsäure-l-menthylester $C_{21}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erhitzt Cinnamalessigsäure mit PCl_3 in Benzol und kocht das Reaktionsprodukt mit einer Lösung von l-Menthol in Pyridin + Benzol (RUPE, *A.* **369**, 340). — Zähe gallertige Masse. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Schwer löslich in kalten, leicht in warmen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: — 75,14° (in Benzol; p = 9,98).

Cinnamalessigsäure-anhydrid $C_{22}H_{18}O_3 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Cinnamalessigsäure mit Chinolin, neben anderen Produkten (Doebner, Staudinger, *B.* **36**, 4324 Anm. 1). — Nadeln (aus Eisessig). F: 152°.

Cinnamalessigsäure-amid, Cinnamalacetamid $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Cinnamalessigsäure-methylester und 6%igem absol.-alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 150—160° (Riedel, *A.* **361**, 100). — Blättchen (aus Benzol). F: 185°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Chloroform; unlöslich in Säuren und Alkalien. — Die Chloroformlösung entfärbt Bromlösung und Permanganatlösung.

Cinnamalessigsäure-methylamid $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Cinnamalessigsäure-methylester und Methylamin in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr bei 120—160° (Riedel, *A.* **361**, 102). — Nädelchen (aus Benzol und Alkohol). F: 157°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und heißem Benzol.

Cinnamalessigsäure-äthylamid $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Cinnamalessigsäure-methylamid (R., *A.* **361**, 103). — Nädelchen (aus Benzol). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, weniger in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Cinnamalessigsäure-diäthylamid $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Cinnamalessigsäure-methylamid (R., *A.* **361**, 104). — Krystallinisch (aus Benzol durch Petroläther). F: 106°.

Cinnamalessigsäure-propylamid $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Cinnamalessigsäure-methylamid (R., *A.* **361**, 103). — Nädelchen (aus Benzol). F: 133°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Cinnamalessigsäure-butylamid $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Cinnamalessigsäure-methylamid (R., *A.* **361**, 103). — Krystalle (aus Benzol). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

N-Acetyl-cinnamalacetamid, N-Cinnamalacetyl-acetamid $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cinnamalessigsäure-amid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Benzol (R., *A.* **361**, 101). — Blättchen (aus Benzol). F: 177—178°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Benzol.

Cinnamalessigsäure-nitril, Cinnamalacetonitril $C_{11}H_9N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CN$. *B.* Bei der Destillation von β-Styryl-α-cyan-acrylsäure (Syst. No. 991) (Fiquet, *A. ch.* [6] **29**, 497). — Flüssig. Kp: 285°; Kp_{385}: 159°. D^0: 1,037. — Wird beim Erwärmen mit Kalilauge von 36° Bé auf dem Wasserbade zu Cinnamalessigsäure verseift.

Cinnamalessigsäure-hydrazid, Cinnamalacethydrazid, Cinnamalacetyl-hydrazin $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Cinnamalessigsäure-methylester in absol. Methylalkohol und Hydrazinhydrat in der Kälte (Riedel, Schulz, *A.* **367**, 22). — Nadeln (aus Wasser). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. — Beim Kochen mit Wasser wird Cinnamalessigsäure zurückgebildet. — $NaC_{11}H_{11}ON_2$. Rötlichgelbes Pulver. Verknistert beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol und Äther. Zerfällt mit Wasser. — $C_{11}H_{12}ON_2 + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 195°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfällt beim Kochen mit Wasser. — Oxalat $2C_{11}H_{12}ON_2 + C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Blättchen (aus Wasser). F: 270°. — Pikrat $C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Kupferrote Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 98—103° unter Zersetzung. — $2C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelblichbraune Flocken.

Cinnamalessigsäure-isoamylidenhydrazid $C_{16}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cinnamalessigsäure-hydrazid in heißer wäßr., mit Salzsäure angesäuerter Lösung beim Schütteln mit Isovaleraldehyd (R., Sch., *A.* **367**, 27). — Weiße Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 158°.

Cinnamalessigsäure-benzalhydrazid $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht analog dem Cinnamalessigsäure-isoamylidenhydrazid (R., Sch., *A.* **367**, 26). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 207°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

Cinnamalessigsäure-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{18}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Goldgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 204° (R., Sch., *A.* **367**, 27).

Cinnamalessigsäure-[4-methyl-benzalhydrazid] $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Schwefelgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 204° (R., Sch., *A.* **367**, 27).

Cinnamalessigsäure-cinnamalhydrazid $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Goldgelbe Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 236° (R., SCH., *A.* **367**, 28).

Cinnamalessigsäure-salicylalhydrazid $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Schwefelgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 232° (R., SCH., *A.* **367**, 27).

Cinnamalessigsäure-anisalhydrazid $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 203° (R., SCH., *A.* **367**, 27).

Cinnamalessigsäure-vanillalhydrazid $C_{19}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 225° (R., SCH., *A.* **367**, 28).

N-Acetyl-N'-cinnamalacetyl-hydrazin $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Cinnamalessigsäure-hydrazids mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung (R., SCH., *A.* **367**, 28). — Gelblichweiße Krystalle. F: 214° (Zers.). Löslich in Eisessig, Essigester und Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

N-Benzoyl-N'-cinnamalacetyl-hydrazin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamalessigsäure-hydrazid in heißer wäßr. Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (R., SCH., *A.* **367**, 29). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Cinnamalacetyl-semicarbazid $C_{12}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus der heißen Lösung des salzsauren Cinnamalessigsäure-hydrazids mit Kaliumcyanat (R., SCH., *A.* **367**, 29). — Gelbliche Blättchen (aus heißem Wasser). F: 164° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Allocinnamalessigsäure*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei 10—15 Minuten langem Erhitzen von je 3—5 g Cinnamalmalonsäure mit 1 Mol.-Gew. Chinolin auf 170—175° (LIEBERMANN, *B.* **28**, 1441). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd, Malonsäure und Chinolin auf 130° (DOEBNER, STAUDINGER, *B.* **36**, 4322). — Nadeln (aus Benzol). F: 138° (L., *B.* **28**, 1441). Sublimiert im Vakuum des Kathodenlichtes unverändert bei 130° (L., RIIBER, *B.* **33**, 2402). Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich in kaltem Benzol; in Äther, CS_2, Chloroform und Benzol leichter löslich als die gewöhnliche Cinnamalessigsäure (L., *B.* **28**, 1442). Molekular-Refraktion und -Dispersion: BRÜHL, *B.* **29**, 2907. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1320,7 Cal., bei konstantem Druck: 1321,6 Cal. (RII., SCHETELIG, *Ph. Ch.* **48**, 352). — Allocinnamalessigsäure lagert sich beim Kochen in Benzollösung bei Gegenwart von Jod in die gewöhnliche Cinnamalessigsäure um (L., *B.* **28**, 1443); diese Umwandlung ist quantitativ, wenn man die mit wenig Jod versetzte Benzollösung der Allosäure der Sonne aussetzt (L., *B.* **28**, 1443, 1446). Allocinnamalessigsäure wird durch Natriumamalgam zu δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure (S. 621) reduziert (RII., *B.* **38**, 2743). Gibt bei der Destillation mit entwässertem Bariumhydroxyd 1.2-Diphenyl-tricyclooctan $C_{20}H_{20}$ (Bd. V, S. 692), Phenylcyclobuten (Bd. V, S. 518), ein ω-Phenyl-butylen (Bd. V, S. 488) und den Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{10})_x$ (s. u.) (DOE., ST.). Bei der Destillation mit Chinolin entstehen α-Phenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 517) und Bis-[phenylbutadien] (Bd. V, S. 692) (DOE., ST.). — Das Natriumsalz und das Calciumsalz sind löslicher als die Salze der gewöhnlichen Cinnamalessigsäure (L., *B.* **28**, 1442).

Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{10})_x$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Destillation der Allocinnamalessigsäure mit entwässertem Bariumhydroxyd (DOEBNER, STAUDINGER, *B.* **36**, 4323). — Nadeln. F: 100—101°. Siedet unter 16 mm Druck zwischen 155° und 165°. — Entfärbt nicht Bromlösung.

c) ***Substitutionsprodukte der β-Styryl-acrylsäuren*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

δ-[2-Nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure, β-[2-Nitro-styryl]-acrylsäure $C_{11}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 2-Nitro-cinnamalaceton (Bd. VII, S. 390) in eine auf 80—90° erwärmte Natriumhypochloritlösung (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2331). Beim Erhitzen von 2-Nitro-zimtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (D., E.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Die Salze sind intensiv gelb.

δ-[4-Nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure, β-[4-Nitro-styryl]-acrylsäure $C_{11}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen einer absol.-alkoh. Lösung von 4-Nitro-cinnamalaceton (Bd. VII, S. 391) in eine siedende konz. NaOCl-Lösung (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 357). Aus 4-Nitro-zimtaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 5-stdg. Erhitzen unter Rückfluß auf 190—200° (E., G.). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 271°. — $Cu(C_{11}H_8O_4N)_2$. Gelbgrüne Krystalle. — $AgC_{11}H_8O_4N$. Flockiger Niederschlag.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine siedende Lösung von β-[4-Nitro-styryl]-acrylsäure in absol. Alkohol (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 358). — Gelbliche Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 118°.

β.γ- oder β.δ-Dibrom-δ-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure $C_{11}H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CH \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1 g β.γ.δ-Tribrom-δ-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure (S. 622) mit 11 g einer 30 %igen wäßr. Lösung von K_2CO_3 auf dem Wasserbade (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 368). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 242—244°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — $Cu(C_{11}H_6O_4NBr_2)_2$ (bei 100°). Gelbgrüne Kryställchen.

2. ***Naphthalin-dihydrid-(3.4)-carbonsäure-(1), 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ¹-Dihydronaphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H):CH \\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von α-Naphthoesäure (S. 647) in verd. Na_2CO_3-Lösung mit 3 %igem Natriumamalgam bei Unterlassung der Kühlung (v. SOWINSKI, *B.* **24**, 2357). Bei der Reduktion von α-Naphthoesäure in heißer alkal. Lösung mit 3 %igem Natriumamalgam, neben der 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (s. u.) (RABE, *B.* **31**, 1899). Beim Kochen der 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) mit verd. Natronlauge (v. So.; BAEYER, SCHODER, *A.* **266**, 180). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Essigester). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *A.* **266**, 181; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 416). F: 125°; 1 Tl. löst sich in 3512 Tln. kalten Wassers, leichter löslich in Alkohol (B., SCH.). — Wird von $KMnO_4$ zu Hydrozimtsäure-o-carbonsäure oxydiert (B., SCH.). Gibt mit Brom in CS_2 1.2-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) (S. 626) (B., SCH.). — $AgC_{11}H_9O_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). Wird an der Luft allmählich rot (B., SCH.).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) durch Veresterung (RABE, *B.* **31**, 1899). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{748}: 305—306° (korr.). — Läßt sich mit Acetessigester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat zu dem (nicht in reinem Zustande isolierten) Diketo-oktahydrophenanthren-carbonsäureester $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2 \\ \text{———} HC\end{matrix}>\!\!\begin{matrix}CH\text{—}CH \\ CO\text{—}CH_2\end{matrix}\!\!<\begin{matrix}CO_2 \cdot C_2H_5 \\ >CO\end{matrix}$ kondensieren, der sich durch Verseifen mit alkoh. Kali und Erwärmen der erhaltenen Säure auf dem Wasserbade in 2.4-Diketo-oktahydrophenanthren (Bd. VII, S. 735) überführen läßt.

[l-Menthyl]-ester $C_{21}H_{28}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Kp_{12}: 226—227,5° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —69,12° (in Alkohol; p = 9,1339) (RUPE, SILBERBERG, *A.* **327**, 197).

3. ***Naphthalin-dihydrid-(1.4)-carbonsäure-(1), 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ²-Dihydronaphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(CO_2H) \cdot CH \\ CH_2 \text{———} CH\end{matrix}$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Man mischt die wäßr. Lösung des Natriumsalzes der dl-1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (s. u.) mit der wäßr. Lösung von salzsaurem l-Menthylamin, krystallisiert das Gemisch der l-Menthylaminsalze der d- und der l-1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) aus Essigester, der etwas Essigsäure enthält, um, wobei das Salz der d-Säure zuerst ausgeschieden wird, und zersetzt dieses mit verd. Salzsäure; aus der eingeengten Mutterlauge des l-Menthylaminsalzes der d-Säure gewinnt man das l-Menthylaminsalz der l-Säure (PICKARD, NEVILLE, *Soc.* **87**, 1766). Über eine Modifikation dieses Verfahrens vgl. P., YATES, *Soc.* **89**, 1487. — Nadeln (aus Petroläther). F: 103°; $[\alpha]_D$: +212,9° (in Chloroform; 0,3299 g in 19,9 ccm der Lösung); +177,98° (in Benzol; 0,4787 g in 20 ccm der Lösung) (P., N.). — $NaC_{11}H_9O_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$: +191,1° (in Wasser; 0, 2780 g in 19,9 ccm der Lösung) (P., N.). Geht beim Stehen mit überschüssiger NaOH schnell in das Salz der 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (s. u.) über (P., N.). Geschwindigkeit dieser Umwandlung des Natriumsalzes bei Gegenwart verschiedener Basen: P., Y.

b) ***Linksdrehende Form, l-1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — Nadeln (aus Petroläther). F: 103°; $[\alpha]_D$: —212,55° (in Chloroform; 0,3185 g in 20 ccm der Lösung) (PICKARD, YATES, *Soc.* **89**, 1488). — Geschwindigkeit der Umwandlung des Natriumsalzes in das der 3.4-Dihydronaphthoesäure-(1) bei Gegenwart verschiedener Basen: P., Y.

c) ***Inaktive Form, dl-1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Naphthoesäure (S. 647) in verd. Na_2CO_3-Lösung mit 3 %igem Natriumamalgam im CO_2-Strom bei 0° (v. SOWINSKI, *B.* **24**, 2355; BAEYER, SCHODER, *A.* **266**, 176). Neben der 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (s. u.) bei der Reduktion von

α-Naphthoesäure in alkal. Lösung mit 3%igem Natriumamalgam auf dem Wasserbade (RABE, *B.* **31**, 1899). — Nadeln und Tafeln (aus Ligroin). Monoklin (HAUSHOFER, *A.* **266**, 178). F: 91°; 1 Tl. löst sich in 552 Tln. kalten Wassers; leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2, weniger in Ligroin und Benzol (BAE., SCH.). — Läßt sich mit l-Menthylamin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (PICKARD, NEVILLE, *Soc.* **87**, 1765). — Wird von $KMnO_4$ zerstört; geht beim Kochen mit verd. Natronlauge in die 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) über (BAE., SCH.). Brom in CS_2-Lösung erzeugt 2.3-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) (S. 626) (BAE., SCH.). — $AgC_{11}H_9O_2$. Schwach rötliche Nadeln (aus Wasser) (BAE., SCH.).

[l-Menthyl]-ester $C_{21}H_{28}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Prismen (aus Essigester). F: 89° bis 89,5°; $[\alpha]_D^{20}$: +92,85° (in Essigester; p = 9,9412), +89,60° (in Alkohol; p = 4,118) (RUPE, SILBERBERG, *A.* **327**, 198).

4. ***Naphthalin-dihydrid-(1.4)-carbonsäure-(2), 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ²-Dihydronaphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot CH\end{smallmatrix}$ [1]. *B.* Beim Kochen der 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) (s. u.) mit Natronlauge (v. SOWINSKI, *B.* **24**, 2361; BAEYER, BESEMFELDER, *A.* **266**, 192). Durch Reduktion von β-Naphthoesäure (S. 656) in alkal. Lösung mit 3%igem Natriumamalgam bei Zimmertemperatur (v. S.) oder beim Erhitzen auf dem Sandbade, neben 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) und 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) (S. 627) (BAE., BE.). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 161°; löslich bei 14° in 19318 Tln. Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin und Benzol, sehr schwer in CS_2 (BAE., BE.). — Wird in der Wärme in alkal. Lösung durch Natriumamalgam langsam zu 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) reduziert; $KMnO_4$ oxydiert zu Oxalsäure und Phthalsäure, alkal. Ferricyankaliumlösung zu β-Naphthoesäure (BAE., BE.). Gibt mit Brom in Chloroform 2.3-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (S. 627) (BAE., BE.). — $AgC_{11}H_9O_2$. Amorpher Niederschlag (BAE., BE.).

5. ***Naphthalin-dihydrid-(1.2)-carbonsäure-(2), 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ³-Dihydronaphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ CH : CH\end{smallmatrix}$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) durch Spaltung mit l-Menthylamin (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1014). — Krystalle (aus Wasser). F: 101°. $[\alpha]_D$: +158,71° (in Chloroform; 0,3604 g in 20 ccm der Lösung). — $NaC_{11}H_9O_2$. Krystallflocken. $[\alpha]_D$: +157,63° (0,3248 g in 20 ccm der wäßr. Lösung). Die wäßr. Lösung wird beim 2-tägigen Stehen mit etwas Natronlauge inaktiv.

b) ***Inaktive Form, dl-1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Neben der 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) (s. o.) bei der Reduktion von β-Naphthoesäure (S. 656) in Soda-Lösung (v. SOWINSKI, *B.* **24**, 2360) oder in Pottasche-Lösung (BAEYER, BESEMFELDER, *A.* **266**, 188) mit 3%igem Natriumamalgam bei 0° im CO_2-Strom; bei fraktionierter Fällung der alkal. Lösung durch HCl fällt zuerst die 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) aus (BAE., BE.; vgl. auch PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1013). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 104—105°; 1 Tl. Säure löst sich bei 14° in 1734 Tln. Wasser (BAE., BE.). Läßt sich mit l-Menthylamin in die optisch aktiven Komponenten spalten (P., Y.). — Geht beim Kochen mit verd. Natronlauge z. T. in die 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) über (BAE., BE.). Wird von Ferricyankalium in alkoh. Lösung zu β-Naphthoesäure, von $KMnO_4$ zu Phthalsäure und Oxalsäure oxydiert (BAE., BE.). Wird in alkal. Lösung in der Wärme durch Natriumamalgam langsam zu 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) reduziert (BAE., BE.). Läßt sich durch Behandlung mit Brom und dann mit Soda in das Lacton nebenstehender Formel (Syst. No. 2464) überführen (BAE., BE.). — $AgC_{11}H_9O_2$ (BAE., BE.).

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH — CO \\ CH — CHBr — O\end{smallmatrix}$$

6. ***[Inden-(1)-yl-(1)]-essigsäure*** [2] $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2 \\ \!>CH \\ C \cdot CH_2 \cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ [3]. *B.* Aus Benzofulven-ω-carbonsäure (S. 666) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther oder

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DERICK, KAMM (*Am. Soc.* **38**, 403, 404).

[2]) Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515.

[3]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von WÜEST (*A.* **415**, 299).

mit verkupfertem Zinkstaub und NH_3 in Methylalkohol (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 282). — Weiße Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol + Wasser). F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk 1-Methyl-inden (Bd. V, S. 520).

Methylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_9H_7\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der [Inden-(1)-yl-(1)]-essigsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 282). Aus Benzofulven-ω-carbonsäure-methylester durch Aluminiumamalgam (TH., R.). — Gelbliches dickes Öl. Kp_{12}: 148—150°. Erstarrt teilweise in Eis.

7. ***1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)*** [1] $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{C(CH_3)}{\gg}C\cdot CO_2H$ [2]. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Tl. α-Benzyl-acetessigsäure-äthylester mit ca. 8 Tln. konz. Schwefelsäure (v. PECHMANN, *B.* **16**, 516; ROSER, *A.* **247**, 157). — Prismen mit 1 Mol. Essigsäure (aus Eisessig); verliert die Essigsäure beim Liegen an der Luft oder in Berührung mit Wasser oder Alkohol (R.). Nadeln (aus Alkohol); F: 200°; fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol (R.). — Destilliert größtenteils unzersetzt (v. P.), zerfällt aber beim längeren Erhitzen für sich oder glatter durch Glühen mit Natronkalk in CO_2 und 1-Methyl-inden (v. P.; R.). Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure oder mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Phthalsäure (v. P.). Wird von Natriumamalgam in siedender alkal. Lösung zu 1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) (S. 627) reduziert (R.). Nimmt 1 Mol.-Gew. Brom auf unter Bildung von 1.2-Dibrom-1-methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) (S. 628); erwärmt man die Lösung der 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2) in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom, so entsteht unter Entwicklung von HBr 3-Brom-3-methyl-inden-carbonsäure-(2) (s. u.) (R.). Beim Erwärmen mit konz. Alkalilauge und etwas Braunstein entsteht eine blaue Lösung (R.).

Methylester $C_{12}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2) und Methyljodid (ROSER, *A.* **247**, 159). Aus der 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2) durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung (Ro.), oder durch 10-stdg. Kochen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 289). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 78°; leicht löslich in Alkohol und Äther (Ro.).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der Säure mit 3%iger äthylalkoholischer Salzsäure (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 289). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 38°.

8. ***3-Methyl-inden-carbonsäure-(2)*** [1] $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4{<}{}^{CH(CH_3)}_{CH}{\gg}C\cdot CO_2H$.

3-Brom-3-methyl-inden-carbonsäure-(2) [1] $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_4{<}{}^{CBr(CH_3)}_{CH}{\gg}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2) (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Brom und Eisessig (ROSER, *A.* **247**, 162). — Weiße Nädelchen (aus Eisessig). F: 245°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther. — Beim Kochen mit Methylalkohol und HCl entsteht ein Chlor-methyl-inden-carbonsäure-methylester (s. u.).

Chlor-methyl-inden-carbonsäure-methylester von ungewisser Konstitution $C_{12}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_8Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Lösung von 3-Brom-3-methyl-inden-carbonsäure-(2) in Methylalkohol und kocht (ROSER, *A.* **247**, 163). — Weiße Nadeln. F: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in warmer alkoh. Natronlauge mit blauer Farbe.

3-Brom-3-methyl-inden-carbonsäure-(2)-methylester [1] $C_{12}H_{11}O_2Br = C_6H_4{<}{}^{CBr(CH_3)}_{CH}{\gg}C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der 3-Brom-3-methyl-inden-carbonsäure-(2) mit Methylalkohol und HBr (ROSER, *A.* **247**, 163). Beim Verdunsten einer mit 1 Mol.-Gew. Brom versetzten Lösung von 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)-methylester in Chloroform (R.). — Krystalle. F: 98—100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

4. Carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***ε-Phenyl-β.δ-pentadien-α-carbonsäure, β-Cinnamal-propionsäure*** („Cinnamenylisocrotonsäure") $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Zimtaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei 90° (FITTIG, BATT, *A.* **331**, 160). Aus γ-Styryl-paraconsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot \underset{O}{CH}\cdot CH(CO_2H)\cdot \underset{CO}{CH_2}$ (Syst. No. 2619)

[1] Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515.

[2] Zur Lage der Doppelbindung vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von WÜEST (*A.* **415**, 302).

durch Kochen mit Wasser (BOUGAULT, *C. r.* **142**, 1541; *A. ch.* [8] **14**, 177). — Blättchen (aus Äther). F: 113—114° (F., BATT). — Bei der Einw. von Jod in Jodkaliumlösung auf die Lösung des Natriumsalzes entsteht β-Jod-γ-styryl-butyrolacton (Syst. No. 2464) (BOU., *C. r.* **143**, 399; *A. ch.* [8] **14**, 177). Mit Natriumamalgam entsteht ε-Phenyl-γ(?)-amylen-α-carbonsäure („Hydrocinnamenylisocrotonsäure") (S. 628) (F., BATT). — $AgC_{12}H_{11}O_2$. Lichtempfindlicher Niederschlag (F., BATT). — $Ca(C_{12}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystalldrusen. Leicht löslich in Wasser (F., BATT). — $Ba(C_{12}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Ähnlich dem Calciumsalz, aber schwerer löslich (F., BATT).

2. ***β-Methyl-δ-phenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure, β-Styryl-crotonsäure*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. Die unter dieser Formulierung von HAWORTH (*Soc.* **95**, 485) beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich Phenyldihydroresorcin, Bd. VII, S. 706.

3. ***α-Methyl-δ-phenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure, α-Methyl-γ-benzal-crotonsäure, α-Cinnamal-propionsäure*** („Cinnamenylcrotonsäure") $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Zimtaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160—165° (PERKIN, *Soc.* **31**, 406). Beim Kochen des rohen α-Methyl-β-styryl-hydracrylsäure-äthylesters (Syst. No. 1084) mit 10%iger Kalilauge oder 10%iger Schwefelsäure (BAIDAKOWSKI, Ж. **37**, 897, 898; *C.* **1906 I**, 349). — Prismen (aus Petroläther). F: 157—158° (P.; B.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Petroläther, leicht in Alkohol (P.), Äther, Benzol, Chloroform und CS_2 (B.). — Addiert leicht 4 Atome Brom (B.). — $KC_{12}H_{11}O_2 + 2H_2O$ (B.). — $AgC_{12}H_{11}O_2$. Weiß (P.).

4. ***2-Styryl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{12}O_2 = H_2C\langle{CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \atop CH\cdot CO_2H}$. *B.* Der Äthylester entsteht bei 30-stdg. Erwärmen von 11,4 g α-Phenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 517) mit 13 g Diazoessigsäureäthylester (Syst. No. 3642) auf 70—90°; man verseift den Ester mit methylalkoholischem Kali (VON DER HEIDE, *B.* **37**, 2104). — Blättchen oder Prismen. F: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung Benzoesäure und trans-Cyclopropan-dicarbonsäure (S. 723). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol eine Säure $C_{12}H_{16}O_2$ (S. 565, No. 2). Das mit HBr-Eisessig entstehende Öl gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam 2-β-Phenäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_3H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle. F: 42—43° (VON DER HEIDE, *B.* **37**, 2104). — Entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung (v. D. H.).

Amid $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_3H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure mit PCl_5 und bei 0° gesättigtem NH_3 (v. D. H., *B.* **37**, 2105). — Blättchen. F: 160°.

5. ***2.3-Benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7)***[1] $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit H_2C, CH_2, CH, CH und $>CH\cdot CO_2H$]

4.5-Dibrom-2.3-benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) $C_{12}H_{10}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (S. 668) und Brom in Eisessig (BUCHNER, HEDIGER, *B.* **36**, 3506). — Krystalle aus Eisessig. F: ca. 168° (Zers.). — Ist in Sodalösung gegen $KMnO_4$ beständig.

[Formel: Benzolring mit BrHC, CHBr, CH, CH und $>CH\cdot CO_2H$]

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2Br_2 = C_{11}H_9Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester (S. 668) und Brom in Chloroform (BUCHNER, HEDIGER, *B.* **36**, 3505). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96°.

5. Carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_2$.

1. ***α-Äthyl-δ-phenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure, α-Cinnamal-buttersäure*** („Cinnamenylangelicasäure") $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2 Tln. Zimtaldehyd, 3 Tln. Buttersäureanhydrid und 1 Tl. Natriumbutyrat bei 160° bis 165° im Rohr (PERKIN, *Soc.* **31**, 407). Entsteht auch aus 1 Mol.-Gew. Zimtaldehyd, 1 Mol.-Gew. Butyrylchlorid und 3 Mol.-Gew. Natriumacetat bei 120° (EDELEANU, *Bl.* [3] **5**, 172; *Bulet.* **1**, 21). — Krystalle. F: 125—127° (P.). — $AgC_{13}H_{13}O_2$ (P.; E.). Weißer Niederschlag.

[1]) Bezifferung des Norcarans s. Bd. V, S. 70.

2. *4-Phenyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), 4-Phenyl-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure* $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH}>C \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-4-phenyl-hexahydrobenzoesäure (Syst. No. 1085) mit Wasser (RASSOW, *A.* **282**, 149). — F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, kaum in heißem Wasser. — $AgC_{13}H_{13}O_2$.

6. **α-[5.8-Dimethyl-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-propionsäure** $C_{15}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel.

a) *Rechtsdrehende Form, Dihydrosantinsäure* $C_{15}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Sättigen eines Gemenges von 20 g Hyposantonin (Syst. No. 2464) oder Isohyposantonin (Syst. No. 2464) in 500 ccm 90%igem Alkohol mit HCl entstehen die Ester der Dihydro- und Isodihydrosantinsäure; man verseift durch alkoh. Barytlösung; die durch verd. Salzsäure gefällten Säuren löst man in 90%igem Alkohol; beim Verdunsten krystallisiert erst die Dihydrosantinsäure; aus der Mutterlauge wird die Isodihydrosantinsäure (s. u.) gewonnen (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 24). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +62,07° (in Alkohol; c = 2,6180). — Brom erzeugt zwei Säuren $C_{15}H_{17}O_2Br$ (s. u.). Jod in essigsaurer Lösung oxydiert zu Santinsäure (S. 669). Wird von Jodwasserstoffsäure oder alkoh. Salzsäure in Isodihydrosantinsäure (s. u.) umgewandelt. Beim Erhitzen mit Barythydrat auf ca. 260° entsteht ein Gemisch von (nicht isoliertem) 1.4-Dimethyl-6-äthyl-naphthalin-dihydrid-(5.8) und 1.4-Dimethyl-6-äthyl-naphthalin. — $AgC_{15}H_{17}O_2$ (bei 100°).

Säure $C_{15}H_{17}O_2Br$ vom Zersetzungspunkt 150—151°. *B.* Entsteht neben einer isomeren Säure vom Zersetzungspunkt 145—146° durch Vermischen von 2 g Dihydrosantinsäure in 40 ccm CCl_4 und 1,5 g Brom in 40 ccm CCl_4 (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 28). — Krystalle (aus Äther). Hexagonal (trapezoedrisch ?) (BUCCA, *G.* **22** I, 30; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 475). Zersetzt sich bei 150—151° (GU., GR.-C.).

Säure $C_{15}H_{17}O_2Br$ vom Zersetzungspunkt 145—146°. Krystalle (aus Äther). Monoklin (bisphenoidisch ?) (BUCCA, *G.* **22** I, 31; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 476). Zersetzt sich bei 145—146° (GU., GR.-C.).

b) *Inaktive Form, Isodihydrosantinsäure* $C_{15}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der Dihydrosantinsäure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97°; in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol noch leichter löslich als Dihydrosantinsäure, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser; inaktiv (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 24). — Wird von Jod in essigsaurer Lösung zu Isosantinsäure (S. 669) oxydiert. — $AgC_{15}H_{17}O_2$ (bei 100°).

7. **1.2.2-Trimethyl-3-styryl-cyclopentan-carbonsäure-(1), „Benzal-campholsäure"** $C_{17}H_{22}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC \cdot C(CH_3)_2}{H_2C \text{———} CH_2} > C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Benzal-d-campher (Bd. VII, S. 407) durch Erhitzen mit HBr in Eisessig auf 100° in geschlossenem Gefäß (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **130**, 1363). Aus 3-[α-Brom-benzyl]-d-campher (Bd. VII, S. 399) durch Erhitzen mit HBr in Eisessig auf 100° im geschlossenen Gefäß oder mit alkoh. Kalilauge (H., M., *C. r.* **130**, 1363), besser mit alkoh. Ammoniak (H., M., *C. r.* **133**, 79). — Glasige Masse. — Durch Einw. von HBr in kaltem Eisessig entsteht 1.2.2-Trimethyl-3-[3²-brom-3²-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) (S. 632) (H., M., *C. r.* **133**, 80).

Methylester $C_{18}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der „Benzal-campholsäure" mit CH_3I (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **130**, 1363). Durch Erhitzen von 1.2.2-Trimethyl-3-[3²-phenyl-äthylol-(3²)]-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1086) mit Methylalkohol, der mit HCl gesättigt ist, im geschlossenen Rohr (H., M.). — Kp_{15}: 205—210°. $[\alpha]_D$: +20° (in Toluol).

8. **Abietolsäure** $C_{20}H_{28}O_2$ s. bei Straßburger Terpentin, Syst. No. 4740.

9. **Amyrinsäure** $C_{30}H_{48}O_2 = C_{29}H_{47} \cdot CO_2H$. B. Durch Oxydation des Amyrins (Bd. VI, S. 593) mit $KMnO_4$ in Eisessiglösung (TSCHIRCH, SAAL, *Ar.* **242**, 361). — Krystalle. F: 126° bis 127°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, heißem Alkohol, Chloroform, Benzol. Reagiert in alkoh. Lösung stark sauer.

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{11}H_8O_2$.

1. ***Naphthalin-carbonsäure-(1), Naphthoesäure-(1), α-Naphthoesäure*** $C_{11}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Amid entsteht aus Naphthalin in CS_2 mit Carbamidsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* **244**, 56; *B.* **32**, 1117; vgl. GA., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1197); man verseift das Amid durch Kochen mit konz. Kalilauge (GATT., *A.* **244**, 57). Das Nitril bildet sich beim Durchleiten eines Gemenges von Dicyan und Naphthalindampf durch ein schwach glühendes Rohr (MERZ, WEITH, *B.* **10**, 755). Das Nitril entsteht ferner beim Überleiten von α-Brom-naphthalin über ein glühendes Gemenge von Kaliumferrocyanid und Sand; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° (MERZ, WEITH, *B.* **10**, 748). Zweckmäßige andere Verfahren zur Verseifung des Nitrils s. bei Darst. Der Äthylester entsteht beim Behandeln eines Gemenges von α-Brom-naphthalin und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam; man verseift den Äthylester mit alkoh. Kali (EGHIS, *A.* **154**, 250; *Z.* **1869**, 630). α-Naphthoesäure entsteht bei der Einw. von CO_2 auf die aus α-Brom-naphthalin und Magnesium in Äther in Gegenwart von Jod oder Äthyljodid erhältliche Lösung von α-Naphthylmagnesiumjodid (ACREE, *B.* **37**, 627; HOUBEN, *B.* **38**, 3798). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von Tri-α-naphthyl-phosphat (Bd. VI, S. 611) mit KCN (HEIM, *B.* **16**, 1779). Beim Verschmelzen des Kaliumsalzes der Naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Natriumformiat entsteht α-naphthoesaures Salz (V. MEYER, *B.* **3**, 364; *A.* **156**, 274). Das Nitril entsteht beim Destillieren des Kaliumsalzes der Naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Kaliumcyanid (MERZ, *Z.* **1868**, 34) oder besser mit Kaliumferrocyanid (WITT, *B.* **6**, 448). Das Nitril entsteht ferner durch Destillieren von α-Naphthylamin mit Oxalsäure und Kochen des Destillates mit konz. Salzsäure (HOFMANN, *B.* **1**, 39), beim Kochen von Formyl-α-naphthylamin (Syst. No. 1717) mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1007), beim Erhitzen von N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff (Syst. No. 1718) mit Kupferpulver (WEITH, *B.* **6**, 976), aus α-Naphthalindiazoniumchlorid (Syst. No. 2196) mittels Kaliumcuprocyanidlösung (BAMBERGER, PHILIP, *B.* **20**, 241; vgl. RICHTER, *B.* **22**, 2449). α-Naphthoesäure entsteht neben Benzoesäure, Salmiak und Naphthalin bei 18-stdg. Erhitzen von Cinnamalhippursäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1296) im geschlossenen Rohr mit Salzsäure auf 110—120° (ERLENMEYER jun., KUNLIN, *B.* **35**, 385; ERL. jun., MATTER, *A.* **337**, 275). Das Nitril entsteht bei der Destillation von α-Naphthylglyoxylsäure-oxim (Syst. No. 1298) im Vakuum (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 302). — *Darst.* Zur Gewinnung des Nitrils destilliert man ein Gemenge aus 2 Tln. entwässertem Kaliumferrocyanid und 3 Tln. entwässertem α-naphthalinsulfonsaurem Natrium in Portionen von 250 g aus schmiedeeisernen Röhren (BÖSSNECK, *B.* **16**, 639), oder man behandelt α-Naphthalindiazoniumchlorid mit Kaliumcuprocyanid (BA., PH.). Man verseift das Nitril durch 12-stdg. Kochen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig (RABE, *B.* **31**, 1898). Oder man führt das Nitril durch Erwärmen mit 85%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade in das Amid über, kühlt die Lösung ab, bringt etwa abgeschiedenes Amid durch Zugabe von konz. Schwefelsäure in Lösung und läßt dann genau 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in konz. wäßr. Lösung eintropfen, wobei die Temperatur auf 30—40° gehalten wird (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 373; vgl. auch GATT., *B.* **32**, 1118).

Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 160° (HOF.), 160,5—161° (KAILAN, *M.* **28**, 1069). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol (HOF.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1232,6 Cal., bei konstantem Volumen: 1232,0 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 137). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,04\times10^{-4}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 399). Änderung der Leitfähigkeit bei der schrittweisen Neutralisation mit NaOH: KORITSCHONER, *Z. Ang.* **20**, 645. — α-Naphthoesäure wird durch CrO_3 und Essigsäure zu Phthalsäure oxydiert (VIETH, *A.* **180**, 326). Beim Erhitzen von α-naphthoesaurem Natrium mit Wasserstoff in Gegenwart von Ni_2O_3 auf 350° unter 119 Atmosphären Druck entsteht Tetrahydronaphthalin neben anderen Produkten (IPATJEW, *B.* **42**, 2102). Bei der elektrolytischen Reduktion der α-Naphthoesäure in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure wird α-Naphthylcarbinol (Bd. VI, S. 667) gebildet (METTLER, *B.* **39**, 2940). Reduziert man α-Naphthoesäure, die in der berechneten Menge Soda gelöst ist, mit 4%igem Natriumamalgam unter Kühlung durch eine Kältemischung und unter Einleiten von CO_2, so erhält man 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (BAEYER, SCHODER, *A.* **266**, 176; vgl. v. SOWINSKI, *B.* **24**, 2355). In der Wärme wird α-Naphthoesäure in Sodalösung durch Natriumamalgam langsam aber vollständig zu 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) reduziert (BAE., SCHO., *A.* **266**, 184). 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) entsteht auch bei der Reduktion von α-Naphthoesäure in siedendem Amylalkohol mit Natrium (v. SO., *B.* **24**, 2358). α-Naphthoesäure gibt beim Einleiten von Chlor in die mit etwas Jod versetzte

Eisessiglösung 5-Chlor-naphthoesäure-(1) und 8-Chlor-naphthoesäure-(1), die ziemlich leicht zu 5.8-Dichlor-naphthoesäure-(1) weiter chloriert wird (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 148, 151, 153). Beim Erwärmen von α-Naphthoesäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr, sowie bei der Einw. von Brom auf die heiße Lösung in Eisessig entsteht 5-Brom-naphthoesäure-(1) (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1520; EK., *J. pr.* [2] **38**, 155). Diese Säure entsteht auch bei der Einw. von Bromdämpfen auf das Silbersalz der α-Naphthoesäure (HAU., *B.* **9**, 1519). Beim Erhitzen von α-Naphthoesäure mit 4—5 Mol.-Gew. Brom und etwas Jod bis schließlich auf etwa 350° entsteht x.x.x.x-Tetrabrom-naphthoesäure-(1) (HAU., *B.* **9**, 1522). Läßt man auf α-Naphthoesäure in heißem Eisessig einen Überschuß von roter rauchender Salpetersäure einwirken, oder erwärmt man α-Naphthoesäure mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure (D: 1,41) gelinde, so erhält man 5-Nitro-naphthoesäure-(1) und 8-Nitro-naphthoesäure-(1) neben etwas α-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) (EK., *J. pr.* [2] **38**, 155, 241). Beim Eintragen von α-Naphthoesäure in einen Überschuß von roter rauchender Salpetersäure unter Kühlung entstehen 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559), sehr geringe Mengen 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(1) (S. 654) und andere Produkte (EK., *J. pr.* [2] **38**, 256). α-Naphthoesäure zerfällt bei der Destillation mit Ätzbaryt in CO_2 und Naphthalin (HOF.). Spaltet bei 2-stdg. Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 240° kein CO_2 ab (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 80). Geschwindigkeit der Veresterung mit alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* **28**, 1069.

$AgC_{11}H_7O_2$. Unlöslich in Wasser (HOF.). — $Ca(C_{11}H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln. Schwer löslich in Wasser (HOF.). 1 Tl. löst sich in 93 Tln. Wasser von 15° (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* **1869**, 72). — $Ba(C_{11}H_7O_2)_2 + 4H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln. Schwer löslich in Wasser (HOF.).

α-Naphthoesäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung des α-Naphthoesäure-chlorids mit absol. Alkohol (HOFMANN, *B.* 1, 42). Beim Kochen von α-Naphthoesäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **69**, 1178). — Flüssig. Kp: 309° (H.); Kp_{74}: 220,5° (P., *Soc.* **69**, 1179). $D_4^{57,5}$: 1,09194 (P., *Soc.* **69**, 1231); D_4^4: 1,1356; D_{15}^{15}: 1,1274; D_{25}^{25}: 1,1217; D_{55}^{55}: 1,1113 (P., *Soc.* **69**, 1179). $n_\alpha^{57,5}$: 1,56894; $n_D^{57,5}$: 1,57643; $n_\gamma^{57,5}$: 1,61573 (P., *Soc.* **69**, 1231). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1238.

α-Naphthoesäure-d-amylester $C_{16}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthoesäure mit akt. Amylalkohol („Alkohol von CLAUDON", Bd. I, S. 386) und konz. Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 581). — Kp_{25}: 222° (korr.). D^{20}: 1,0605. $[\alpha]_D^{20}$: +5,28°.

α-Naphthoesäure-l-menthylester $C_{21}H_{26}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus α-Naphthoesäure-chlorid mit l-Menthol in Benzollösung bei Gegenwart von Pyridin (RUPE, SILBERBERG, *A.* **327**, 196). — Gallertartige Substanz. Kp_{11}: 231—232° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —79,08° (in Alkohol; p = 9,090).

α-Naphthoat der Enolform des Tribenzoylmethans $C_{33}H_{22}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man löst die β-Form des Tribenzoylmethans (Bd. VII, S. 878) in 12 Tln. Essigester und kocht $^1/_2$ Stde. mit 2 Mol.-Gew. trocknem K_2CO_3, versetzt dann mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthoesäure-chlorid und erwärmt (CLAISEN, *A.* **291**, 105). — Prismen (aus warmem Essigester + Ligroin). F: 150—151°. — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge rasch in α-Naphthoesäure und Tribenzoylmethan.

α-Naphthoesäure-anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{10}H_7 \cdot CO)_2O$. *B.* Beim Erhitzen des bei 110° getrockneten Calciumsalzes der α-Naphthoesäure mit α-Naphthoesäure-chlorid auf 140° (HOFMANN, *B.* 1, 42). — Prismatische Krystalle (aus Benzol). F: 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol.

α-Naphthoesäure-chlorid, α-Naphthoylchlorid $C_{11}H_7OCl = C_{10}H_7 \cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen molekularer Mengen α-Naphthoesäure und PCl_5 auf dem Wasserbade und Fraktionieren im Vakuum (v. BRAUN, *B.* **38**, 180; vgl. HOFMANN, *B.* **1**, 41). Aus α-Naphthoesäure und $SOCl_2$ (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **74**, 19). — Kp: 297,5° (H.); Kp_{15}: 172—173° (v. B.).

α-Naphthoesäure-amid, α-Naphthamid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Naphthoesäure-chlorid und Ammoniak (HOFMANN, *B.* 1, 41). Bei der Verseifung von α-Naphthoesäure-nitril mit alkoh. Natron (H., *B.* 1, 39) oder, neben anderen Produkten, mit einer wasserhaltigen Schwefelsäure (konz. Schwefelsäure mit einem Viertel ihres Volums Wasser verdünnt) (BAMBERGER, PHILIP, *B.* **20**, 241). Eine weitere Bildung s. im Artikel α-Naphthoesäure. — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 202° (HOFMANN, *C. r.* **66**, 476; LEONE, *G.* **14**, 122; B., PH.). Sehr schwer löslich in Alkohol (H., *C. r.* **66**, 476). — Erwärmt man eine Lösung von α-Naphthamid in überschüssiger Salpetersäure (D: 1,42) mit etwas roter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so erhält man 5-Nitro-naphthoesäure-(1) und das Amid der 8-Nitro-naphthoesäure-(1) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 276). — $NaC_{11}H_8ON$. *B.* Aus dem Amid in Benzol und Natriumamalgam (WHEELER, *Am.* **23**, 467).

α-Naphthoesäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-α-naphthamid $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von α-Naphthoesäure-chlorid mit Dimethylamin in wäßr.-alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **37**, 2685; MERCK, D. R. P. 168728; *Frdl.* **8**, 1057; *C.* **1906** I, 1469). — Krystalle. F: 62°; Kp_{15}: 207—208° (v. B., *B.* **37**, 2685; M.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und verd. Säuren (v. B., *B.* **37**, 2685). — Gibt mit PCl_5 bei 190° α-Naphthonitril (v. B., *B.* **37**, 2817; M.).

α-Naphthoesäure-[β-brom-äthylamid], N-[β-Brom-äthyl]-α-naphthamid $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus α-Naphthoesäure-chlorid und bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin in stark gekühlter alkal. Lösung (SAULMANN, *B.* **33**, 2638). — F: 97°. Löslich in Alkohol und Äther.

α-Naphthoesäure-[β-brom-propylamid], N-[β-Brom-propyl]-α-naphthamid $C_{14}H_{14}ONBr = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthoesäure-chlorid und bromwasserstoffsaurem β-Brom-propylamin bei Zusatz von Natronlauge unter Kühlung (SAULMANN, *B.* **33**, 2639). — Nadeln (aus Toluol). F: 100°.

α-Naphthoyl-aminoessigsäure, α-Naphthoyl-glycin, α-Naphthursäure $C_{13}H_{11}O_3N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harne von Hunden (aber nicht von Kaninchen) auf, denen α-naphthoesaures Natrium eingegeben wurde (COHN, *H.* **18**, 129; *B.* **27**, 2911). — Nadeln (aus Wasser). F: 153°.

N.N'-Dibenzoyl-N-α-naphthoyl-äthylendiamin $C_{27}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-α-Naphthyl-imidazol-dihydrid-(4.5) $\begin{matrix} H_2C-NH \\ | \\ H_2C-N \end{matrix}\!\!>\!C \cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 3486) beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (FORSSELL, *B.* **25**, 2141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

α-Naphthoesäure-amidjodid, α-Naphthamidjodid $C_{11}H_9NI_2 = C_{10}H_7 \cdot CI_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Naphthoesäure-nitril und konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2544). — Amorphe, gelbe Masse. Unbeständig.

α-Naphthoesäure-nitril, α-Naphthonitril, α-Naphthylcyanid $C_{11}H_7N = C_{10}H_7 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-α-naphthamid (s. o.) mit PCl_5 auf 190° (v. BRAUN, *B.* **37**, 2817; MERCK, D. R. P. 168728; *Frdl.* **8**, 1057; *C.* **1906** I, 1469). Weitere Bildungen s. im Artikel α-Naphthoesäure. — Nadeln (aus Ligroin). F: 33,5° (HOFMANN, *B.* **1**, 39), 35° bis 36° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1206), 37° (MERCK), 37,5° (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* **1869**, 71). Kp: 296,5° (korr.) (H.), 296° (MERCK), 297—298° (korr.) (MERZ, MÜ.); Kp_{760}: 299° (korr.) (P.). D_4^4: 1,1243; D_{15}^{15}: 1,1167; D_{25}^{25}: 1,1113 (P., *Soc.* **69**, 1206). Leicht löslich in Alkohol (H.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1333,2 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **148**, 1604). Magnetisches Drehungsvermögen: P, *Soc.* **69**, 1244. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 4. — Beim Eintragen von Natrium in eine heiße alkoh. Lösung von α-Naphthoesäure-nitril entstehen Naphthalindihydrid[1]), 1^1-Amino-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (Syst. No. 1709), NH_3, HCN und α-Naphthoesäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* **20**, 1708). — α-Naphthonitril gibt in CS_2 oder Eisessig mit Chlor in Gegenwart von etwas Jod das Nitril der 5-Chlor-naphthoesäure-(1) neben anderen Produkten (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 147). Liefert in CS_2 mit der berechneten Menge Brom das Nitril der 5-Brom-naphthoesäure-(1) (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1516). Gibt beim Nitrieren mit einem kalten Gemisch von rauchender Salpetersäure (D: 1,48) und konz. Salpetersäure (D: 1,3) (1 Volumteil rauchende + 4 Volumteile konz. Salpetersäure) das Nitril der 5-Nitro-naphthoesäure-(1), das bei 152—153° schmelzende Nitril einer x-Nitro-naphthoesäure-(1) und andere Produkte (GRAEFF, *B.* **16**, 2246; vgl. G., *B.* **14**, 1063). Läßt sich durch Alkohol in Gegenwart von Salzsäure nicht in den entsprechenden Iminoäther überführen (PINNER, *B.* **23**, 2918). Liefert mit alkoh. Schwefelammonium bei 30—35° Thio-α-naphthoesäure-amid (H.; BA., LO., *B.* **21**, 54). — $C_{11}H_7N + CuCl$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 787).

α-Naphthonitril-bis-hydrojodid, α-Naphthoesäure-amidjodid $C_{10}H_7 \cdot CN + 2\,HI = C_{10}H_7 \cdot CI_2 \cdot NH_2$ s. o.

α-Naphthhydroxamsäure, N-α-Naphthoyl-hydroxylamin $C_{11}H_9O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(OH){:}N \cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten in schlechter Ausbeute aus salzsaurem Hydroxylamin, übergossen mit Wasser, $^1/_2$—1 Mol.-Gew. Soda und 1 Mol.-Gew. α-Naphthoylchlorid (EKSTRAND, *B.* **20**, 1355; *Öf. Sv.* **1887**, 316). — Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 186—187° unter Gasentwicklung; sehr wenig löslich in Äther, Benzol und in kochendem Wasser, leicht in heißem Alkohol (E.). Die siedende wäßr. Lösung

[1]) Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STRAUS, LEMMEL (*B.* **54**, 30) ist diese Verb. als Naphthalin-dihydrid-(1.2) aufzufassen.

wird durch $FeCl_3$ tief weinrot gefärbt (E.). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien oder Soda unter Abscheidung von α-Naphthylamin (E.). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. β-Naphthoylchlorid auf 100° entstehen symm. Di-α-naphthyl-harnstoff $CO(NH\cdot C_{10}H_7)_2$ (Syst. No. 1718) und N-β-Naphthoyl-α-naphthylamin (Syst. No. 1717) (E., *Öf. Sv.* **1887**, 322). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthoylchlorid auf 100° entsteht nur α.α-Dinaphthhydroxamsäure (s. u.) (E., *Öf. Sv.* **1887**, 319, 322).

α-Naphthhydroxamsäure-α-naphthoat, O.N-Di-α-naphthoyl-hydroxylamin, α.α-Dinaphthhydroxamsäure $C_{22}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C(OH):N\cdot O\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man tröpfelt 4 Mol.-Gew. α-Naphthoylchlorid zu einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol.-Gew. Soda (Ekstrand, *B.* **20**, 1358; *Öf. Sv.* **1887**, 318). Wird in besserer Ausbeute erhalten durch Erhitzen von α-Naphthhydroxamsäure (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthoylchlorid auf ca. 100° (E., *Öf. Sv.* **1887**, 319). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol). F: 150°; ziemlich löslich in Äther und Benzol (E.). In Alkohol löslicher als α-Naphthhydroxamsäure (E.). Etwas löslich in kochendem Wasser; die Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (E.). — Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. wäßr. Kalilauge entstehen α-Naphthoesäure und symm. Di-α-naphthyl-harnstoff (E., *Öf. Sv.* **1887**, 320). — $KC_{22}H_{14}O_3N$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol; unbeständig (E.).

α-Naphthamidoxim, α-Naphthenylamidoxim $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthonitril, salzsaurem Hydroxylamin, Soda und Alkohol (Ekstrand, *B.* **20**, 223; Richter, *B.* **22**, 2451). — Blätter (aus wäßr. Alkohol). F: 148—149° (E.; R.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin; kaum löslich in kalten Alkalien, leicht in verd. Säuren (E.; R.). — $C_{11}H_{10}ON_2 + HCl$. Nadeln. F: 160° (E.). — $2C_{11}H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (E.).

O-Acetyl-α-naphthamidoxim, α-Naphthamidoximacetat $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthamidoxim (s. o.) und Essigsäureanhydrid (Richter, *B.* **22**, 2457). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Geht durch Kochen mit Wasser oder Alkalien oder durch Auflösen in konz. Schwefelsäure in 5-Methyl-3-α-naphthyl-1.2.4-oxdiazol $C_{10}H_7\cdot C{<}^{N\cdot O}_{N:\dot{C}\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4495) über.

O-α-Naphthoyl-α-naphthamidoxim, α-Naphthamidoxim-α-naphthoat $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthamidoxim (s. o.) mit α-Naphthoylchlorid (Ekstrand, *B.* **20**, 224). — Nadeln. F: 228°. Fast unlöslich in Salzsäure.

O-Carbäthoxy-α-naphthamidoxim, α-Naphthamidoxim-O-carbonsäure-äthylester, α-Naphthamidoximkohlensäureäthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthamidoxim (s. o.) und Chlorameisensäureäthylester (Richter, *B.* **22**, 2458). — Nadeln. F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

α-Naphthoesäure-hydrazid, α-Naphthoyl-hydrazin $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (Stollé, Zinsser, *J. pr.* [2] **74**, 19 Anm.).

α-Naphthoesäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-α-naphthoylhydrazon $C_{18}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (St., Z., *J. pr.* [2] **74**, 19 Anm.).

α-Naphthoesäure-[2-oxy-benzalhydrazid], Salicylaldehyd-α-naphthoylhydrazon $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (St., Z., *J. pr.* [2] **74**, 19 Anm.).

N.N'-Di-α-naphthoyl-hydrazin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = [C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Aus α-Naphthoesäure-äthylester und Hydrazinhydrat (St., Z., *J. pr.* [2] **74**, 19 Anm.). Aus α-Naphthoylhydrazin durch Jod (St., Z.). Aus α-Naphthoylchlorid, Hydrazinsulfat und KOH (St., Z.). — Pulver. F: 260°; sehr wenig löslich auch in heißem Alkohol (St., Z.). — Bei der Einw. von PCl_5 entstehen 2.5-Di-α-naphthyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4502) und symm. Dichlor-dinaphthyl-azimethylen (s. u.) (St., Bambach, *J. pr.* [2] **74**, 19).

Azin des α-Naphthoylchlorids, symm. Dichlor-dinaphthyl-azimethylen, „Di-α-naphthhydrazidchlorid" $C_{22}H_{14}N_2Cl_2 = C_{10}H_7\cdot CCl:N\cdot N:CCl\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 30 g trocknem N.N'-Di-α-naphthoyl-hydrazin mit 125 g PCl_5 auf 130° (Stollé, Bambach, *J. pr.* [2] **74**, 19). — Gelbe Krystalle. F: 104—105°. Löslich in Alkohol und Äther mit grüner Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Die alkoh. Lösung gibt mit alkoh. Silbernitratlösung AgCl.

2-Chlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. 2-Oxy-naphthoesäure-(1) mit 3 Mol.-Gew. PCl_5 8 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 180—190° und setzt das entstandene Reaktionsprodukt 1 Tag lang der Luftfeuchtigkeit aus (RABE, *B.* **22**, 394). Entsteht auch aus der Verbindung $Cl_2OP\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot COCl$ (Syst. No. 1088) durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 180—190° im geschlossenen Rohr und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Luftfeuchtigkeit (R.). — F: 152—153° (R.). Löslich in 1000 Tln. Wasser von 20° oder in 126 Tln. Wasser von 100°; leicht löslich in Alkohol und Äther (R.). — Liefert in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam α-Naphthoesäure (R.). — Läßt sich durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern (V. MEYER, *B.* **28**, 184). — $Ca(C_{11}H_6O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Löslich in 150 Tln. kalten oder 75 Tln. heißen Wassers (R.).

Methylester $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 2-Chlor-naphthoesäure-(1) mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr bei 100° (RABE, *B.* **22**, 394). — Prismen (aus Alkohol + Toluol). F: 50°.

4-Chlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Nitrils (s. u.) mit einem Gemisch aus 2 Vol. 50%iger Essigsäure und 1 Vol. konz. Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1843). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform und Äther. — Wird von konz. Ammoniak bei 200° nicht verändert.

Nitril $C_{11}H_6NCl = C_{10}H_6Cl\cdot CN$. *B.* Aus dem Nitril der 4-Amino-naphthoesäure-(1) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1840). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

5-Chlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CO_2H$. *B.* Neben 8-Chlor-naphthoesäure-(1) beim Einleiten von Chlor in eine mit etwas Jod versetzte eisessigsaure Lösung von α-Naphthoesäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 148). Durch Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr (E., *J. pr.* [2] **38**, 148). Aus 5-Amino-naphthoesäure-(1) durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor nach dem SANDMEYERschen Verfahren (E., *J. pr.* [2] **38**, 149). — Nadeln. F: 245°. Sublimiert schon vor dem Schmelzen in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig. — Gibt mit roter rauchender Salpetersäure 5-Chlor-8-nitro-naphthoesäure-(1) (S. 654) und 4-Chlor-1.8-dinitronaphthalin (Bd. V, S. 561). — $Ca(C_{11}H_6O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in 116 Tln. kalten Wassers.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Chlornaphthoesäure-(1) durch mehrstündiges Erhitzen mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 149). — Tafeln (aus Alkohol). F: 42°.

Amid $C_{11}H_8ONCl = C_{10}H_6Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kali (E., *J. pr.* [2] **38**, 148). — Blätter oder Tafeln. F: 239°. Sehr schwer löslich in warmem Alkohol.

Nitril $C_{11}H_6NCl = C_{10}H_6Cl\cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit etwas Jod versetzte kalte Lösung von α-Naphthonitril in CS_2 (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

8-Chlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Chlor-naphthoesäure-(1) beim Einleiten von Chlor in eine mit etwas Jod versetzte eisessigsaure Lösung von α-Naphthoesäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 148, 151). Aus 8-Amino-naphthoesäure-(1) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor nach dem SANDMEYERschen Verfahren (E., *J. pr.* [2] **38**, 150). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 167°; sublimiert in Tafeln (E., *J. pr.* [2] **38**, 150). — Gibt in Eisessig mit Chlor in Gegenwart von Jod 5.8-Dichlor-naphthoesäure-(1) (E., *J. pr.* [2] **38**, 151). Liefert mit roter rauchender Salpetersäure 8-Chlor-x-nitro-naphthoesäure-(1) (S. 654) (E., *J. pr.* [2] **38**, 253). — $Ca(C_{11}H_6O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in 42 Tln. kalten Wassers (E., *J. pr.* [2] **38**, 150).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des trocknen Silbersalzes der 8-Chlor-naphthoesäure-(1) mit Äthyljodid auf dem Wasserbade (E., *J. pr.* [2] **38**, 151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50°.

5.8-Dichlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit etwas Jod versetzte Lösung von α-Naphthoesäure oder 8-Chlor-naphthoesäure-(1) in Eisessig (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 151, 153). Aus 8-Chlor-5-nitro-naphthoesäure-(1) durch Reduktion mit Ferrosulfat und NH_3, Diazotierung der erhaltenen Aminoverbindung und Umsetzung der Diazoverbindung mit salzsaurer Kupferchlorürlösung (E., *J. pr.* [2] **38**, 152). — Schuppen (aus Alkohol). F: 186—187°; sehr leicht löslich in Alkohol (E., *J. pr.* [2] **38**, 151). — Gibt mit roter rauchender Salpetersäure 5.8-Dichlor-x-nitro-naphthoesäure-(1) (E., *J. pr.* [2] **38**, 255). — $Ca(C_{11}H_5O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser); ziemlich leicht löslich in Wasser (E., *J. pr.* [2] **38**, 151).

Äthylester $C_{13}H_{10}O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5.8-Dichlor-naphthoesäure-(1) und Äthyljodid (E., *J. pr.* [2] **38**, 152). — Nadeln (aus Alkohol). F: 61°.

x.x.x-Trichlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_5O_2Cl_3 = C_{10}H_4Cl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Naphthoesäure durch Chlorierung in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von etwas Jod bei Siedetemperatur (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 153). — Nadeln (aus Wasser). F: 163—164°.

5-Brom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Naphthoesäure durch Erhitzen mit Brom und Wasser (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1520; vgl. EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 155). Man trägt mit etwas Jod vermischtes Brom in eine heiße konz. Lösung von α-Naphthoesäure in Eisessig ein (H.). Bei der Einw. von Bromdampf auf α-naphthoesaures Silber (H.). Durch Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Natron im geschlossenen Gefäß auf 140° (H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242° (H.), 246° (E.). Sublimierbar; fast unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in Benzol (H.). — Gibt mit roter rauchender Salpetersäure 5-Brom-8-nitro-naphthoesäure-(1) (E.). — $KC_{11}H_6O_2Br + \frac{1}{2}H_2O$. Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $AgC_{11}H_6O_2Br$. Flockiger Niederschlag (H.). — $Ca(C_{11}H_6O_2Br)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Körner. Löslich in 66,5 Tln. Wasser von 20° (H.). — $Ba(C_{11}H_6O_2Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 59 Tln. Wasser von 21° (H.).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Brom-naphthoesäure-(1) durch mehrstündiges Erhitzen mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 155). — Tafeln. F: 48—49°.

Amid $C_{11}H_8ONBr = C_{10}H_6Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des 5-Brom-naphthoesäure-(1)-nitrils (s. u.) mit alkoh. Natron (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1518). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240—241°. Mäßig löslich in siedendem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Nitril $C_{11}H_6NBr = C_{10}H_6Br \cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von α-Naphthonitril in CS_2 (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1516). — Nadeln. F: 147°. Sublimierbar. Leicht löslich in Benzol und in heißem Äther oder Eisessig.

x.x.x.x-Tetrabrom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_4O_2Br_4 = C_{10}H_3Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthoesäure mit Brom und etwas Jod, zuletzt auf 350° (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1522). — Krystallkörner. F: 239°. Sublimiert in feinen Nadeln. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in siedendem Alkohol und Äther, fast gar nicht in kaltem Benzol, unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_3O_2Br_4)_2$. Pulver. Unlöslich in Wasser.

4-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen des entsprechenden Amids oder des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit Barytwasser (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1841). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln. F: 54° (F., W., *B.* **28**, 1841).

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man trägt bei 40° unter Umschütteln in die mit wenig Kalilauge versetzte Lösung von 1 Tl. Nitril (s. u.) in ca. 100 Tln. Alkohol das gleiche Vol. 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung ein (F., W., *B.* **28**, 1841). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in den üblichen Lösungsmitteln.

Nitril $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-1-amino-naphthalin durch Austausch von NH_2 gegen CN (F., W., *B.* **28**, 1839). — Nädelchen. F: 133°. Flüchtig mit überhitztem Wasserdampf.

5-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 8-Nitro-naphthoesäure-(1) (S. 653) und etwas α-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) bei gelindem Erwärmen von α-Naphthoesäure mit Salpetersäure (D: 1,41); man nimmt die Säuren mit Soda auf, fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus Alkohol um, wobei sich die 5-Nitrosäure zuerst ausscheidet (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 156, 241). Neben dem Amid der 8-Nitro-naphthoesäure-(1), beim Erwärmen von *α-Naphthoesäure-amid in Salpetersäure* (D: 1,42) mit roter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade (E., *J. pr.* [2] **38**, 276). Beim Erhitzen des 5-Nitro-naphthoesäure-(1)-nitrils mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° bis 160° (GRAEFF, *B.* **16**, 2249). — Nadeln. F: 239° (E., *B.* **18**, 77), 241—242° (G., *B.* **16**, 2250). Sublimiert in glänzenden Flittern (G., *B.* **16**, 2250). Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Chloroform, CS_2 und Benzol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (G., *B.* **16**, 2250). Löslich bei gewöhnlicher Temperatur in 4820 Tln. Wasser und in 187 Tln. käuflichen Alkohols (E., *J. pr.* [2] **38**, 241). — Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in alkal. Lösung sowie mit Salpetersäure (D: 1,12) 3-Nitro-phthal-

säure (G., *B.* **15**, 1127). Beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,3) entsteht 1.5-Dinitro-naphthalin (E., *J. pr.* [2] **38**, 243). Bei gelindem Erwärmen mit roter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade entstehen 1.5-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 558), 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(1) (S. 654), 5.8-Dinitro-naphthoesäure-(1) (S. 654) und 5.x-Dinitro-naphthoesäure-(1) (S. 655) (E., *J. pr.* [2] **38**, 257, 267). — $NaC_{11}H_6O_4N + 5H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (E., *J. pr.* [2] **38**, 241). — $KC_{11}H_6O_4N + H_2O$. Krystallkrusten (G., *B.* **16**, 2251). — $Ca(C_{11}H_6O_4N)_2 + 2H_2O$. Prismen. Löslich in 160 Tln. kalten Wassers (E., *B.* **18**, 77). — $Ba(C_{11}H_6O_4N)_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser (E., *J. pr.* [2] **38**, 242). — $5Ba(C_{11}H_6O_4N)_2 + BaO + 10H_2O$. Warzen. Ziemlich schwer löslich (G., *B.* **16**, 2251; vgl. E., *J. pr.* [2] **38**, 242). — $Pb(C_{11}H_6O_4N)_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln (E., *J. pr.* [2] **38**, 242).

Methylester $C_{12}H_9O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Nitro-naphthoesäure-(1) mit CH_3I im geschlossenen Rohr bei 100° (GRAEFF, *B.* **16**, 2252). — Gelbe Nadeln. F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (EKSTRAND, *B.* **12**, 1395), 93° (GRAEFF, *B.* **16**, 2252).

Isopropylester $C_{14}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kryställchen (aus Alkohol). F: 101,5° (GRAEFF, *B.* **16**, 2252). Schwer löslich in Alkohol (G.).

Nitril $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Neben dem Nitril der x-Nitro-naphthoesäure-(1) (s. u.) und anderen Produkten aus α-Naphthonitril durch ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure (D: 1,48) und konz. Salpetersäure (D: 1,3) (1 Volumteil rauchende + 4 Volumteile konz. Salpetersäure) (GRAEFF, *B.* **16**, 2246; vgl. G., *B.* **14**, 1063). — Nädelchen (aus Äther). F: 205°; schwer löslich in Äther, CS_2, Petroläther; leicht in heißem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol (G., *B.* **14**, 1065). — Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° zu 5-Nitro-naphthoesäure-(1) verseift (G., *B.* **16**, 2249). Wäßr. Kalilauge und alkoh. Kali wirken auf die Nitrogruppe ein (G., *B.* **14**, 1065; **16**, 2249).

8-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Nitro-naphthoesäure-(1) und etwas α-Nitro-naphthalin bei gelindem Erwärmen von α-Naphthoesäure mit 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 156). — Prismen (aus Alkohol). F: 215° (E., *J. pr.* [2] **38**, 157). 1 Tl. löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2590 Tln. Wasser und in 21,5 Tln. Alkohol, leicht löslich in warmem Eisessig, schwer in Äther und Benzol (E., *J. pr.* [2] **38**, 157). — Wird in ammoniakalischer Lösung von Ferrosulfat zu 8-Amino-naphthoesäure-(1) (Syst. No. 1907) reduziert (E., *J. pr.* [2] **38**, 159). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140—150° Dichlornaphthostyril (F: 264—265°) (Syst. No. 3186), beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 160—170° entsteht Dibromnaphthostyril (F: 268—270°) (E., *J. pr.* [2] **38**, 174, 177). Wird von $(NH_4)_2S$ nicht verändert (E., *J. pr.* [2] **38**, 260). 8-Nitro-naphthoesäure-(1) geht bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,3) in 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559) über (E., *J. pr.* [2] **38**, 162). Beim Eintragen von 8-Nitro-naphthoesäure-(1) in ein gekühltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure entstehen 1.3.8-Trinitro-naphthalin (Bd. V, S. 563) und wenig 8.x.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) (S. 655) (E., *J. pr.* [2] **38**, 273). — $Ca(C_{11}H_6O_4N)_2 + 3H_2O$. Gelbe Tafeln. Löslich in 159 Tln. kalten Wassers (E., *J. pr.* [2] **38**, 158). — $Ba(C_{11}H_6O_4N)_2 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (E., *J. pr.* [2] **38**, 158). — $Pb(C_{11}H_6O_4N)_2 + H_2O$. Gelbe Prismen. Löslich in 248 Tln. kalten Wassers (E., *J. pr.* [2] **38**, 158).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 8-Nitro-naphthoesäure-(1) und Äthyljodid (E., *J. pr.* [2] **38**, 158). — Gelbe oktaederförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 68—69°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben der 5-Nitro-naphthoesäure-(1) beim Erwärmen des Amids der α-Naphthoesäure mit rauchender Salpetersäure (E., *J. pr.* [2] **38**, 276). — Nadeln (aus Alkohol). F: 280°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit Zinn und Salzsäure das Chlornaphthostyril von nebenstehender Formel (Syst. No. 3186). Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—170° in das bei 264—265° schmelzende Dichlornaphthostyril (Syst. No. 3186) übergeführt.

HN—CO, Cl

x-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt das zugehörige Nitril (s. u.) 5 Stdn. mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 150—160° (GRAEFF, *B.* **16**, 2252). — Sublimiert in Nadeln. F: 255°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Nitril $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* s. das Nitril der 5-Nitro-naphthoesäure-(1). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (GRAEFF, *B.* **16**, 2248). Löst sich in kochendem Wasser etwas leichter als das Nitril der 5-Nitro-naphthoesäure-(1); sehr schwer

löslich in Petroläther, etwas leichter in CS_2, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, ungemein leicht in $CHCl_3$ und Benzol (G.).

5-Chlor-8-nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_6O_4NCl = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-Chlor-1.8-dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 561) beim Auflösen von 5-Chlor-naphthoesäure-(1) in roter rauchender Salpetersäure (Ekstrand, *J. pr.* [2] **38**, 170). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 224—225°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. — Wird in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat zu einer Aminosäure reduziert, die beim Erwärmen mit Alkohol in Chlornaphthostyril von nebenstehender Formel (Syst. No. 3186) übergeht. — $Ca(C_{11}H_5O_4NCl)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

HN—CO
Cl

Äthylester $C_{13}H_{10}O_4NCl = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Chlor-8-nitro-naphthoesäure-(1) und Äthyljodid (E., *J. pr.* [2] **38**, 170). — Tafeln (aus Alkohol). F: 121°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

8-Chlor-x-nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_6O_4NCl = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 8-Chlor-naphthoesäure-(1) und roter rauchender Salpetersäure (Ekstrand, *J. pr.* [2] **38**, 253). — Prismen (aus Alkohol). F: 227°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat zur 8-Chlor-x-amino-naphthoesäure-(1) (Syst. No. 1907) reduziert.

Äthylester $C_{13}H_{10}O_4NCl = O_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 8-Chlor-x-nitro-naphthoesäure-(1) und Äthyljodid (E., *J. pr.* [2] **38**, 254). — Schuppen (aus Alkohol). F: 84°.

5.8-Dichlor-x-nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_5O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_{10}H_4Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.8-Dichlor-naphthoesäure-(1) und roter rauchender Salpetersäure (Ekstrand, *J. pr.* [2] **38**, 255). — Hellgelbe Krystallkrusten (aus Eisessig). Schmilzt gegen 165°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmeckt intensiv bitter.

5-Brom-8-nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_6O_4NBr = O_2N\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Übergießen von 5-Brom-naphthoesäure-(1) mit roter rauchender Salpetersäure (Ekstrand, *J. pr.* [2] **38**, 173). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 260°. — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung eine gebromte Aminosäure, die beim Kochen mit Alkohol in das Bromnaphthostyril von nebenstehender Formel (Syst. No. 3186) übergeht.

HN—CO
Br

4.5-Dinitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* In sehr geringer Menge neben anderen Produkten beim Eintragen von α-Naphthoesäure in rote rauchende Salpetersäure unter Kühlung (Ekstrand, *J. pr.* [2] **38**, 256). Neben 1.5-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 558), 5.8-Dinitro-naphthoesäure-(1) (s. u.) und 5.x-Dinitro-naphthoesäure-(1) (S. 655) bei gelindem Erwärmen von 5-Nitro-naphthoesäure-(1) mit roter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade; aus der Lösung scheidet sich, wenn sie einigermaßen konzentriert ist, die 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(1) neben indifferenten Körpern ab; man versetzt die salpetersaure Mutterlauge der 4.5-Dinitrosäure mit Wasser, behandelt den Niederschlag mit Sodalösung, engt die Lösung der Natriumsalze zur Krystallisation ein und zerlegt die ausgeschiedenen Natriumsalze in wäßr. Lösung durch Salzsäure; die ausgefällten Säuren werden in alkoh. Lösung mit HCl behandelt, wobei die 5.x-Dinitro-naphthoesäure-(1) in ihren Äthylester übergeht, die 5.8-Dinitro-naphthoesäure-(1) unverändert bleibt (Ekstrand, *J. pr.* [2] **38**, 257, 267). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. Schwer löslich in Äther, Benzol und heißem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Eisessig. Sublimierbar. — Einw. von Schwefelammonium und von alkal. Zinnchlorürlösung: E., *J. pr.* [2] **38**, 258. Gibt beim Behandeln mit Sn und konz. Salzsäure CO_2 und 1.8-Diamino-naphthalin (Syst. No. 1783). Gibt beim Erwärmen mit roter rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure die 4.5.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) vom Schmelzpunkt 236° und die 4.5.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) vom Schmelzpunkt 293°. — $NaC_{11}H_5O_6N_2 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{11}H_5O_6N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löst sich in 138 Tln. kalten Wassers. — $Ba(C_{11}H_5O_6N_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in warmem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(1) und C_2H_5I (E., *J. pr.* [2] **38**, 257). Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(1) (E.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

5.8-Dinitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(1). — Tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (Backström, *B.* **20**, 221; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 413). Schmilzt unter Aufblähen bei 218°; löslich in heißem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol (Ekstrand, *J. pr.* [2] **38**, 268). — Wird durch Sn und HCl in Aminonaphthostyril von nebenstehender Formel (Syst. No. 3427) übergeführt (E.). Wird durch Alkohol + HCl nicht verestert (E.). — $Ca(C_{11}H_5O_6N_2)_2 + 7H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (E.).

HN—CO
NH_2

Äthylester $C_{13}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5.8-Dinitro-naphthoesäure-(1) und C_2H_5I (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 268). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

5.x-Dinitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(1). Aus ihrem Äthylester wird die Säure durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade regeneriert (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 270). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 215°. Schwer löslich in Benzol und Ligroin, etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und in warmem Äther. — Liefert mit Schwefelammonium eine Nitroaminonaphthoesäure, mit Zinn und Salzsäure 5.x-Diamino-naphthoesäure-(1) (Syst. No. 1907). Läßt sich durch Alkohol und HCl verestern. — $Ca(C_{11}H_5O_6N_2)_2$ (bei 150°). Nadeln.

Äthylester $C_{13}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoh. Lösung der 5.x-Dinitro-naphthoesäure-(1) mit HCl (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 270). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°.

4.5.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) vom Schmelzpunkt 236° $C_{11}H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben der 4.5.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) vom Schmelzpunkt 293° (s. u.), beim Erwärmen von 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(1) mit einem Gemisch von roter rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure; man fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit wenig Alkohol, es löst sich nur die 4.5.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) vom Schmelzpunkt 236° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 274). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Leicht löslich in Alkohol.

Äthylester $C_{13}H_9O_8N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4.5.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) vom Schmelzpunkt 236° und Äthyljodid (E., *J. pr.* [2] **38**, 275). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191°.

4.5.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) vom Schmelzpunkt 293° $C_{11}H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei 4.5.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) vom Schmelzpunkt 236°. — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 293°; schwer löslich in Alkohol (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 275).

Äthylester $C_{13}H_9O_8N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoh. Lösung der 4.5.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) vom Schmelzpunkt 293° mit HCl (E., *J. pr.* [2] **38**, 275). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

8.x.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 1.3.8-Trinitro-naphthalin (Bd. V, S. 563) beim Eintragen von 8-Nitro-naphthoesäure-(1) in ein abgekühltes Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (EKSTRAND *J. pr.* [2] **38**, 272). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 283°. Schmeckt intensiv bitter. Leicht löslich in warmem Äther. — $Ca(C_{11}H_4O_8N_3)_2 + 5H_2O$. Blätter oder Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_9O_8N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 8.x.x-Trinitro-naphthoesäure-(1) und Äthyljodid (E., *J. pr.* [2] **38**, 273). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

Thio-α-naphthoesäure-amid, Thio-α-naphthamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(SH){:}NH$. *B.* Beim Digerieren von α-Naphthonitril (S. 649) mit alkoh. Schwefelammonium bei 30—35° im verschlossenen Gefäße (HOFMANN, *B.* **1**, 40; BAMBERGER, LODTER, *B.* **21**, 54). — Krystalle. F: 126°; leicht löslich in Alkohol (H., *B.* **1**, 40). — Liefert in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure 1¹-Amino-1-methyl-naphthalin $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (Syst. No. 1733) und etwas α.β-Di-[naphthyl-(1)]-äthan (Bd. V, S. 730) (B., L.; vgl. H., *B.* **1**, 101). Liefert mit Äthylendiamin 2-α-Naphthyl-imidazol-dihydrid-(4.5) $C_{10}H_7 \cdot C \begin{matrix} \diagup N\text{—}CH_2 \\ \diagdown NH \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3486) (FORSSELL, *B.* **25**, 2137).

Naphthalin-carbithiosäure-(1), Dithio-α-naphthoesäure $C_{11}H_8S_2 = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot SH$. *B.* Durch Einw. von CS_2 auf α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (HOUBEN, *B.* **39**, 3229). — Schweres, dunkelrotes, kräftig riechendes Öl. Löslich in Äther und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Leicht oxydierbar. — $Zn(C_{11}H_7S_2)_2$. Gelbe Krystalle (aus Aceton). Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Aceton. — $Pb(C_{11}H_7S_2)_2$. Rote Nadeln (aus Benzol). Löslich in CS_2 und Benzol. — $Fe(C_{11}H_7S_2)_3$. Tiefgrüne Blätter (aus Äther). Leicht löslich in Äther, Benzol, Toluol und Xylol.

Bis-[thio-α-naphthoyl]-disulfid $C_{22}H_{14}S_4 = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_{10}H_7$. *B.* Scheidet sich aus der äther. Lösung der Dithio-α-naphthoesäure bei Zutritt der Luft aus (HOUBEN, *B.* **39**, 3230). Aus dem Natriumsalz der Dithio-α-naphthoesäure in Wasser bei der Einw. von Luft oder Jodjodkaliumlösung (H.). — Rosenroter Niederschlag. F: 169°. Löslich in

Benzol, Eisessig, Anilin und Chloroform, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Erteilt beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure der Säure eine dunkelblaue Färbung, die auf Zusatz von Eis oder Wasser verschwindet. — Wird beim Kochen mit Kalilauge verändert, anscheinend unter Bildung des Kaliumsalzes der Thio-α-naphthoesäure.

2. ***Naphthalin-carbonsäure-(2), Naphthoesäure-(2), β-Naphthoesäure*** (Isonaphthoesäure) $C_{11}H_8O_2$ = [Naphthalinring]$\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Erhitzen von Tri-β-naphthyl-phosphat (Bd. VI, S. 647) mit KCN (HEIM, *B.* **16**, 1777); bei der Destillation von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium oder Kalium mit KCN (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* **1870**, 396; *B.* **3**, 709; VIETH, *A.* **180**, 305; *B.* **8**, 1278) oder besser mit Kaliumferrocyanid (V., *A.* **180**, 310; *B.* **8**, 1278; EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 139); beim Erhitzen von Formyl-β-naphthylamin (Syst. No. 1727) mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1008); beim Behandeln von β-Naphthalindiazoniumchlorid (Syst. No. 2196) mit Kaliumkupfercyanür (BAMBERGER, BOEKMANN, *B.* **20**, 1116; RICHTER, *B.* **22**, 2449). β-Naphthoesäure selbst entsteht beim Verseifen des Nitrils durch alkoh. Kali oder Natron (V., *A.* **180**, 310; *B.* **8**, 1279; E., *J. pr.* [2] **38**, 145) oder besser durch Eisessig-Schwefelsäure (BAEYER, BESEMFELDER, *A.* **266**, 187; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 373; *J.* **1893**, 995). Bei längerem Kochen von 2-Methyl-naphthalin mit konz. Salpetersäure (CIAMICIAN, *B.* **11**, 272; vgl. dagegen BAE., VILLIGER, *B.* **32**, 2444). Bei der Oxydation von 2^1-Chlor-2-methyl-naphthalin mit alkal. Permanganatlösung (SCHULZE, *B.* **17**, 1530). Durch Verschmelzen von Naphthacenchinon (Bd. VII, S. 826) mit KOH bei 310°, neben anderen Produkten (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1278). — Nadeln (aus Ligroin), Tafeln (aus Aceton). Monoklin (HAUSHOFER, *A.* **266**, 187). F: 182° (184° korr.) (MERZ, MÜH., *Z.* **1869**, 72), 182—182,5° (KAILAN, *M.* **28**, 1080). Destilliert oberhalb 300° (MERZ, MÜH., *Z.* **1869**, 72). Wenig löslich in heißem Wasser und Ligroin, fast gar nicht in der Kälte, leicht in Alkohol und Äther (MERZ, MÜH., *Z.* **1869**, 72). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1228,4 Cal., bei konstantem Volumen: 1227,8 (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 137). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,78 \times 10^{-5}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 399), $5,23 \times 10^{-5}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 311). Änderung der Leitfähigkeit bei der schrittweisen Neutralisation mit NaOH: KORITSCHONER, *Z. Ang.* **20**, 645. — β-Naphthoesäure gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Phthalsäure (V., *A.* **180**, 326). Wird von alkal. Permanganatlösung zu Trimellitsäure oxydiert (E., *J. pr.* [2] **43**, 427). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Wasserstoff in Gegenwart von Ni_2O_3 auf 360° unter 119 Atmosphären Druck 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) (S. 626) neben anderen Hydrierungsprodukten (IPATJEW, *B.* **42**, 2100). Bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure wird β-Naphthyl-carbinol (Bd. VI, S. 668) gebildet (METTLER, *B.* **39**, 2940). Bei der Reduktion von β-Naphthoesäure in Alkalicarbonat mit Natriumamalgam unter Kühlung und Abstumpfen des freien Alkalis durch Einleiten eines CO_2-Stromes entsteht 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) (S. 643) (v. SOWINSKI, *B.* **24**, 2360) neben 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) (S. 643) (BAE., BES., *A.* **266**, 188). Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur und unterläßt das Abstumpfen des freien Alkalis, so erhält man 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) (v. S.). Bei der Reduktion von β-Naphthoesäure in der berechneten Menge wäßr. Kalilauge mit Natriumamalgam in der Hitze entsteht in der Hauptsache 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) neben 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) und 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) (S. 627) (BAE., BES., *A.* **266**, 192). Bei wiederholter Reduktion von β-Naphthoesäure in wäßr. Kalilauge mit Natriumamalgam (BAE., BES., *A.* **266**, 198) oder beim Erhitzen in Amylalkohol mit Natrium (v. S.) entsteht 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) (S. 627). Durch Sättigen einer heißen, mit etwas Jod versetzten Eisessiglösung von β-Naphthoesäure mit Chlor erhält man neben Monochlornaphthoesäure 5.8-Dichlor-naphthoesäure-(2) (E., *B.* **17**, 1605; *J. pr.* [2] **43**, 421). Durch Erhitzen von β-Naphthoesäure mit der äquivalenten Menge Brom und etwas Wasser im Rohr auf 150—160° (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1520; vgl. E., *J. pr.* [2] **43**, 426) oder durch Zusatz der äquivalenten, mit etwas Jod versetzten Menge Brom zu der siedenden eisessigsauren Lösung von β-Naphthoesäure (H.) oder durch Behandlung von β-naphthoesaurem Silber mit Brom (H.) entsteht x-Brom-naphthoesäure-(2). Erhitzt man β-Naphthoesäure mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. jodhaltigen Broms im geschlossenen Rohr, zuletzt auf 350°, so bildet sich x.x.x-Tribrom-naphthoesäure-(2); wendet man 4—5 Mol.-Gew. jodhaltigen Broms an, so erhält man x.x.x.x-Tetrabrom-naphthoesäure-(2) (H.). Beim Kochen von β-Naphthoesäure mit 4—5 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) erhielt v. RAKOWSKI (*B.* **5**, 1020; vgl. E., *J. pr.* [2] **38**, 161; **43**, 432) ein Nitrierungsprodukt, das bei der Einw. von Zinn und Salzsäure eine Verbindung $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (?) [Prismen aus Alkohol. F: 174°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther; sublimierbar] lieferte. Beim Durchfeuchten von β-Naphthoesäure mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure (D: 1,42) und gelinden Erhitzen oder beim Erwärmen von β-Naphthoe-

säure in Eisessig mit überschüssiger roter rauchender Salpetersäure entstehen 5-Nitro-naphthoesäure-(2) (S. 663), 8-Nitro-naphthoesäure-(2) (S. 664), x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 285° (S. 665) (E., *J. pr.* [2] **42**, 273), x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 272° (S. 665) und eine x-Nitro-naphthoesäure-(2), deren Äthylester bei 131° schmilzt (E., *J. pr.* [2] **43**, 409). β-Naphthoesäure zerfällt bei der Destillation mit Ätzbaryt in CO_2 und Naphthalin (MERZ, MÜH., *Z.* **1869**, 72). Spaltet bei 2-stdg. Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 240° kein CO_2 ab (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 80). Geschwindigkeit der Veresterung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* **28**, 1081. — $NaC_{11}H_7O_2 + {}^1/_2 H_2O$. Täfelchen. Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (V., *A.* **180**, 315). — $KC_{11}H_7O_2 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (V.). — $AgC_{11}H_7O_2$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (V.). Färbt sich am Licht violett (V.). — $Mg(C_{11}H_7O_2)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol (V.). — $Ca(C_{11}H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus siedendem Wasser). Löslich in 1800 Tln. Wasser von 15° (MERZ, MÜH., *Z.* **1869**, 72). — $Ba(C_{11}H_7O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in 1400 Tln. Wasser von 15° (MERZ, MÜH.).

β-Naphthoesäure-methylester $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von β-Naphthoylchlorid in Methylalkohol (VIETH, *A.* **180**, 319). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von β-Naphthoesäure (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 347). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 77° (V.; ST., K., L.). Kp: 290°; leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol (V.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1401,5 Cal., bei konstantem Druck: 1402,4 Cal. (ST., K., L.).

β-Naphthoesäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von β-Naphthoylchlorid in Äthylalkohol (VIETH, *A.* **180**, 320). Beim Kochen von β-Naphthoesäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **69**, 1178). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte blätterig und schmilzt bei Blutwärme (V.). Erstarrt bei +32° (P., *Soc.* **69**, 1179). Kp: 308—309° (V.), Kp_{74}: 224° (korr.) (P., *Soc.* **69**, 1179). D_{15}^{15}: 1,1212; D_{25}^{25}: 1,1154; D_{50}^{50}: 1,1048 (P., *Soc.* **69**, 1179). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und in der Wärme in Benzol (V.). n_α^{57}: 1,57316; n_D^{57}: 1,58069 (P., *Soc.* **69**, 1232). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1238.

β-Naphthoesäure-d-amylester $C_{16}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Naphthoesäure mit akt. Amylalkohol („Alkohol von CLAUDON", Bd. I, S. 386) und konz. Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 582). — $Kp_{ca.\,100}$: 265° (korr.) (W., *Ph. Ch.* **20**, 582). D_4^{20}: 1,0531 (W., *Ph. Ch.* **55**, 17). $[\alpha]_D^{20}$: +9,34° (W., *Ph. Ch.* **20**, 582). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* **55**, 17.

β-Naphthoesäure-l-menthylester $C_{21}H_{26}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Ist tribolumineszent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60). $[\alpha]_D$: —92,76° (in Benzol; p = 11,115) (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 615; *C.* **1902** II, 1238).

α-Naphthoesäure-β-naphthoesäure-anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{10}H_7 \cdot CO)_2O$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthoylchlorid und dem Kaliumsalz der β-Naphthoesäure auf 150—160° (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1515). — Nadeln. F: 126°.

β-Naphthoesäure-anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{10}H_7 \cdot CO)_2O$. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von β-Naphthoylchlorid und dem Kaliumsalz der β-Naphthoesäure auf 150—160° (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1515). — Zu Blättchen verwachsene Nadeln (aus Äther). F: 133—134°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Äther, heißem Benzol, wenig in kaltem Benzol.

β-Naphthoesäure-chlorid, β-Naphthoylchlorid $C_{11}H_7OCl = C_{10}H_7 \cdot COCl$. *B.* Aus β-Naphthoesäure und PCl_5 (VIETH, *A.* **180**, 317). — Krystallinisch. F: 43°. Kp: 304—306°. Löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

β-Naphthoesäure-amid, β-Naphthamid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Phenyl-β-naphthyl-keton (Bd. VII, S. 510) mit Natriumamid in Benzol und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (LUCAS, *A. ch.* [8] **17**, 136). Beim Erwärmen von β-Naphthoylchlorid (s. o.) mit Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade (VIETH, *A.* **180**, 320). Man kocht β-Naphthoesäure-nitril (S. 659) mit alkoh. Kalilauge und unterbricht die Operation, ehe die Ammoniakentwicklung aufgehört hat (LEONE, *G.* **14**, 123). Beim Kochen von β-Naphthenylamidin (S. 659) mit Amylnitrit (LOSSEN, GRABOWSKI, *A.* **297**, 381 Anm.). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 192°; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (V.; LE.). Destilliert unzersetzt (V.).

β-Naphthoesäure-[β-brom-äthylamid], N-[β-Brom-äthyl]-β-naphthamid $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus β-Naphthoylchlorid (s. o.) und bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin in stark gekühlter alkal. Lösung (SAULMANN, *B.* **33**, 2637). — Krystalle (aus Toluol). F: 152°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

β-Naphthoesäure-[β-brom-propylamid], N-[β-Brom-propyl]-β-naphthamid $C_{14}H_{14}ONBr = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthoylchlorid, bromwasserstoffsaurem β-Brom-propylamin und Natronlauge (SAULMANN, *B.* **33**, 2639). — Krystalle (aus Toluol). Löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

N-Acetyl-β-naphthamid, N-β-Naphthoyl-acetamid $C_{13}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Naphthoesäure-iminoisobutyläther mit Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, LOHMANN, *B.* **11**, 1487). Entsteht neben β-Naphthoesäureamid und 2-Methyl-4.6-di-β-naphthyl-1.3.5-triazin (vgl. P., *B.* **25**, 1626) bei anhaltendem Kochen von salzsaurem β-Naphthenylamidin mit 4—5 Tln. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (P., *B.* **25**, 1437). — Prismen (aus Alkohol). F: 160°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol, schwer in Wasser und kaltem Benzol (P., *B.* **25**, 1437).

N-β-Naphthoyl-harnstoff $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthoylchlorid (S. 657) und Harnstoff (VIETH, *A.* **180**, 322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$, Benzol und Äther.

β-Naphthoyl-aminoessigsäure, β-Naphthoyl-glycin, β-Naphthursäure $C_{13}H_{11}O_3N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harn von Kaninchen (aber nicht von Hunden) auf, denen β-naphthoesaures Natrium eingegeben wurde (COHN, *H.* **18**, 125; *B.* **27**, 2910). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 169—170°. — $AgC_{13}H_{10}O_3N$. Nadeln (aus heißem Wasser).

N.N'-Diacetyl-N-β-naphthoyl-äthylendiamin $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-β-Naphthyl-imidazol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3486) mit Essigsäureanhydrid (FORSSELL, *B.* **25**, 2139). — Harzartig.

β-Naphthoesäure-amidjodid, β-Naphthamidjodid $C_{11}H_9NI_2 = C_{10}H_7 \cdot CI_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthonitril und Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2544).

β-Naphthoesäure-chloriminomethyläther, N-Chlor-β-naphthiminomethyläther $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_7 \cdot C(:NCl) \cdot O \cdot CH_3$. Es existieren zwei stereoisomere Formen.

a) Hochschmelzende Form, α-Form. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf β-Naphthoesäure-iminomethyläther neben der β-Form; man trennt die Stereoisomeren durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin, wobei die α-Form schließlich in reiner Form auskrystallisiert (HILPERT, *Am.* **40**, 178; vgl. STIEGLITZ, *Am.* **40**, 39). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 125° (H.; ST.). — Gibt in Ligroin mit HCl den salzsauren β-Naphthoesäure-iminomethyläther (H.). Geht beim Kochen mit Wasser teilweise in die β-Form über (H.; ST.).

b) Niedrigschmelzende Form, β-Form. *B.* s. bei der α-Form (HILPERT, *Am.* **40**, 178; vgl. STIEGLITZ, *Am.* **40**, 39). — Platten (aus Ligroin). F: 72°; in Chloroform und Ligroin leichter löslich als die α-Form (ST., *Am.* **40**, 39; H., *Am.* **40**, 178). — Gibt in Ligroin mit HCl den salzsauren β-Naphthoesäure-iminomethyläther (H.). Geht beim Kochen mit Wasser teilweise in die α-Form über (ST.; H.).

β-Naphthoesäure-bromiminomethyläther, N-Brom-β-naphthiminomethyläther $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_7 \cdot C(:NBr) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von unterbromiger Säure auf β-Naphthoesäure-iminomethyläther (HILPERT, *Am.* **40**, 193). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 99—100°. — Beim Kochen mit Wasser entsteht β-Naphthoesäure-amid neben anderen Produkten.

β-Naphthoesäure-iminoäthyläther, β-Naphthiminoäthyläther $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhält das salzsaure Salz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2 Tln. β-Naphthoesäure-nitril in 1 Tl. absol. Alkohol; Ammoniak scheidet aus dem salzsauren Salz den freien β-Naphthiminoäthyläther ab (PINNER, KLEIN, LOHMANN, *B.* **11**, 1485). — Öl, unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar (WHEELER, ATWATER, *Am.* **23**, 147). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (P., K., L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,9 \times 10^{-9}$ (STIEGLITZ, *Am.* **39**, 181). — Einw. von Hydrazin: PINNER, SALOMON, *B.* **30**, 1879; *A.* **298**, 34. — $C_{13}H_{13}ON + HCl$. Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen glatt in Äthylchlorid und β-Naphthoesäureamid (P., K., L.). Geschwindigkeit der Zersetzung in β-Naphthoesäure-äthylester und Salmiak durch Wasser: MC CRACKEN, *Am.* **39**, 609.

β-Naphthoesäure-chloriminoäthyläther, N-Chlor-β-naphthiminoäthyläther $C_{13}H_{12}ONCl = C_{10}H_7 \cdot C(:NCl) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem β-Naphthiminoäthyläther mit Calciumhypochloritlösung auf 60—70° (SLOSSON, *Am.* **29**, 317) oder mit unterchloriger Säure, neben einem nicht rein isolierten Stereoisomeren (HILPERT, *Am.* **40**, 183; vgl. STIEGLITZ, *Am.* **40**, 39). — Nadeln (aus Ligroin). F: 72° (H.; ST.), 71° (SL.). Leicht löslich in Äther (SL.). — Wird beim Kochen mit konz. Ammoniak nicht zersetzt (SL.).

β-Naphthoesäure-bromiminoäthyläther, N-Brom-β-naphthiminoäthyläther $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_7 \cdot C(:NBr) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem β-Naphthoe-

säure-iminoäthyläther mit Calciumhypobromitlösung auf 60—70° (SLOSSON, *Am.* **29**, 318). — Nadeln (aus Ligroin). F: 76,5—77°. — Wird durch kochendes Wasser oder durch Natronlauge nur schwierig angegriffen, in konz. Ammoniaklösung tritt auch nach längerer Zeit keine Veränderung ein.

β-Naphthoesäure-iminoisobutyläther, β-Naphthiminoisobutyläther $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erhält das salzsaure Salz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2 Tln. β-Naphthoesäure-nitril in 1 Tl. Isobutylalkohol; Ammoniak scheidet aus dem salzsauren Salz den freien Äther ab (PINNER, KLEIN, LOHMANN, *B.* **11**, 1487). — Nadeln (aus Äther). F: 38°. — Gibt mit Essigsäureanhydrid N-Acetyl-β-naphthamid. — $C_{15}H_{17}ON + HCl$. Krystalle.

β-Naphthoesäure-nitril, β-Naphthonitril, β-Naphthylcyanid $C_{11}H_7N = C_{10}H_7 \cdot CN$. *B.* s. im Artikel β-Naphthoesäure (S. 656). — Blättchen (aus Ligroin). F: 60—61° (HEIM, *B.* **16**, 1777), 63° (RICHTER, *B.* **22**, 2449), 66° (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1008), 66,5° (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* **1869**, 70). Kp: 303° (G., MERZ), 304—305° (korr.) (MERZ, MÜ.), 306,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1249). D_{4}^{60}: 1,0939; D_{30}^{80}: 1,0916; D_{35}^{95}: 1,0901 (P., *Soc.* **69**, 1207). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Ligroin, kaum in Wasser (MERZ, MÜ.). In Alkohol schwerer löslich als α-Naphthoesäure-nitril (WELKOW, *B.* **2**, 407). Kathodoluminescenz: O. FISCHER, *C.* **1908** II, 1406. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1327,3 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **148**, 1604). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1207, 1244. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3. — Beim Eintragen von Natrium in eine heiße alkoh. Lösung von β-Naphthoesäure-nitril entstehen 2^1-Amino-2-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 1709), Naphthalin-dihydrid[1]), NH_3, HCN, β-Naphthoesäure und β-Naphthoesäure-amid (BAMBERGER, BOEKMANN, *B.* **20**, 1711). Liefert beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360°, Hexachlorbenzol (MERZ, WEITH, *B.* **16**, 2887). Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung den salzsauren β-Naphthiminoäthyläther (S. 658) (PINNER, KLEIN, LOHMANN, *B.* **11**, 1485; PINNER, *B.* **23**, 2918). — $C_{11}H_7N + CuCl$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 787).

β-Naphthonitril-bis-hydrojodid, β-Naphthoesäure-amidjodid $C_{10}H_7 \cdot CN + 2HI = C_{10}H_7 \cdot CI_2 \cdot NH_2$ s. S. 658.

β-Naphthamidin, β-Naphthenylamidin $C_{11}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei längerem Digerieren von salzsaurem β-Naphthiminoäthyläther (S. 658) mit alkoh. Ammoniak bei 50—60°; die freie Base erhält man durch Behandeln des salzsauren Salzes mit Natronlauge (PINNER, KLEIN, LOHMANN, *B.* **11**, 1486). — Blätter (aus Benzol). F: 145° (LOSSEN, GRABOWSKI, *A.* **297**, 381 Anm.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Wasser und Äther (LOS., G.). — Zerfällt in der Hitze glatt in NH_3 und β-Naphthoesäure-nitril (s. o.) (LOS., G.). Beim Kochen mit Amylnitrit entsteht β-Naphthoesäure-amid (S. 657) (LOS., G.). Beim Kochen des Hydrochlorids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht zunächst 2-Methyl-4.6-di-β-naphthyl-1.3.5-triazin und dann β-Naphthoesäure-amid und N-Acetyl-β-naphthoesäure-amid (P., *B.* **25**, 1437, 1626). Beim Stehen des Hydrochlorids mit Oxalessigsäurediäthylester und Natronlauge entsteht 6-Oxo-2-β-naphthyl-5.6-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3696) (P., *B.* **25**, 1423). — $C_{11}H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln. F: 224—226°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., K., LOH., *B.* **11**, 1486). — $C_{11}H_{10}N_2 + HNO_2$. *B.* Beim Vermischen konz. wäßr. Lösungen von salzsaurem β-Naphthamidin mit Kaliumnitrit (LOS., G.). Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{11}H_{10}N_2 + HNO_3$. *B.* Aus salzsaurem β-Naphthamidin und Kaliumnitrat (LOS., G.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{11}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln. F: 216—217° (LOS., G.).

Carbonyl-bis-β-naphthamidin $C_{23}H_{18}ON_4 = [C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH]_2CO$ bezw. $[C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N]_2CO$. *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem β-Naphthamidin in 4 Mol.-Gew. 15%iger Natronlauge mit $COCl_2$, gelöst in Toluol, bis zur Kohlensäureentwicklung (PINNER, *B.* **25**, 1426). — Krystallkörner (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser.

β-Naphthhydroxamsäure, N-β-Naphthoyl-hydroxylamin $C_{11}H_9O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(OH):N \cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus β-Naphthoylchlorid, salzsaurem Hydroxylamin und Soda analog der α-Naphthhydroxamsäure (EKSTRAND, *B.* **20**, 1359; *Öf. Sv.* **1887**, 324). — Warzenförmige Blätter (aus Alkohol). F: 168°. Wenig löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol. Die siedende wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ weinrot gefärbt. — Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthoylchlorid auf 100° entsteht β.α-Dinaphthhydroxamsäure. — $KC_{11}H_8O_2N$ (bei 100°). Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

[1]) Vgl. die Fußnote auf S. 649.

β-Naphthhydroxamsäure-α-naphthoat, O-α-Naphthoyl-N-β-naphthoyl-hydroxylamin, β.α-Dinaphthhydroxamsäure $C_{22}H_{15}O_3N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthhydroxamsäure und 1 Mol.-Gew. α-Naphthoylchlorid bei 100° (EKSTRAND, *B.* **20**, 1360; *Öf. Sv.* **1887**, 327). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

β-Naphthhydroxamsäure-β-naphthoat, O.N-Di-β-naphthoyl-hydroxylamin, β.β-Dinaphthhydroxamsäure $C_{22}H_{15}O_3N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Neben anderen Produkten aus β-Naphthoylchlorid, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (EKSTRAND, *B.* **20**, 1360; *Öf. Sv.* **1887**, 325). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. In Äther und Benzol viel leichter löslich als β-Naphthhydroxamsäure. Spurenweise löslich in kochendem Wasser; die Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — $KC_{22}H_{14}O_3N$ (bei 100°). Schuppen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von symm. Di-β-naphthyl-harnstoff und β-Naphthoesäure.

β-Naphthamidoxim, β-Naphthenylamidoxim $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthoesäure-nitril, salzsaurem Hydroxylamin, Soda und Alkohol (EKSTRAND, *B.* **20**, 225; RICHTER, *B.* **22**, 2451). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 150°. — $C_{11}H_{10}ON_2 + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 178°.

β-Naphthamidoximdicyanid $C_{13}H_{10}ON_4 = C_{10}H_7 \cdot C(NH \cdot OH):N \cdot C(:NH) \cdot CN$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthamidoxim, gelöst in Alkohol, und Cyangas (NORDENSKJÖLD, *B.* **23**, 1463). — Krystallinisch. F: 118—119°. — Essigsäureanhydrid erzeugt β-Naphthamidoximacetat.

O-Äthyl-β-naphthamidoxim, β-Naphthamidoximäthyläther $C_{13}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen der alkoh. Lösung eines äquivalenten Gemisches von β-Naphthamidoxim, Natriumäthylat und Äthyljodid (RICHTER, *B.* **22**, 2455). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 74° bis 75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, schwer in Wasser.

O-Acetyl-β-naphthamidoxim, β-Naphthamidoximacetat $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthamidoxim und Essigsäureanhydrid (RICHTER, *B.* **22**, 2453). — Nadeln (aus Benzol). F: 154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit Wasser oder Alkalien oder beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in 5-Methyl-3-β-naphthyl-1.2.4-oxdiazol $C_{10}H_7 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N \cdot O \searrow \\ \searrow N \nearrow \end{matrix} C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4495) über.

O-Benzoyl-β-naphthamidoxim, β-Naphthamidoximbenzoat $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthamidoxim mit Benzoylchlorid (RICHTER, *B.* **22**, 2451). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalien, oder beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in 5-Phenyl-3-β-naphthyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4499) über.

O-Carbäthoxy-β-naphthamidoxim, β-Naphthamidoxim-O-carbonsäure-äthylester, β-Naphthamidoximkohlensäureäthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorameisensäureester in eine Lösung von β-Naphthamidoxim in $CHCl_3$ (RICHTER, *B.* **22**, 2453). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

β-Naphthoesäure-hydrazid, β-Naphthoyl-hydrazin $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von „β-Naphthenylhydrazidin" (s. u.) mit Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* **30**, 1881; *A.* **298**, 37). — Nadeln. F: 186°.

β-Naphthaldehyd-β-naphthoylhydrazon $C_{22}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen von 3.6-Di-β-naphthyl-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4033) mit alkoh. Kalilauge (PINNER, *B.* **30**, 1885; *A.* **298**, 45). — Nadeln (aus Eisessig). F: 230°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

β-Naphthoesäure-imid-hydrazid bezw. **β-Naphthoesäure-amid-hydrazon** $C_{11}H_{11}N_3 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot NH_2$, **β-Naphthenylamidrazon**[1]), von PINNER „β-Naphthenylhydrazidin" genannt. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von salzsaurem β-Naphthoesäure-iminoäthyläther mit Hydrazinsulfat und Kalilauge (PINNER, *B.* **30**, 1879; *A.* **298**, 35). — Blättchen (aus Aceton). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser. — Beim Erhitzen mit Essigäureanhydrid entsteht β-Naphthoyl-

[1]) Vgl. die Fußnote bei Benzamidrazon S. 328.

hydrazin (S. 660); beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat wird aber 3-Methyl-5-β-naphthyl-4-acetyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3812) gebildet. — Pikrat $C_{11}H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 202°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzal-β-naphthenylamidrazon $C_{18}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln einer mit wenig HCl versetzten Lösung von β-Naphthenylamidrazon (S. 660) in verd. Alkohol mit Benzaldehyd und Fällen durch K_2CO_3 (PINNER, *B.* **30**, 1880; *A.* **298**, 36). — Gelbliche Nadeln. F: 96°. — Pikrat $C_{18}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°.

Cinnamal-β-naphthenylamidrazon $C_{20}H_{17}N_3 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Naphthenylamidrazon (S. 660) und Zimtaldehyd (PINNER, *B.* **30**, 1880; *A.* **298**, 37). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. — Pikrat $C_{20}H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 180°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Diimid des N-Benzoyl-N'-β-naphthoyl-hydrazins bezw. **Diamino-phenyl-β-naphthyl-azimethylen** $C_{18}H_{16}N_4 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$, „Benzenyl-β-naphthenylhydrazidin". *B.* Bei 8-tägigem Stehen von β-Naphthenylamidrazon (S. 660), gelöst in Alkohol, mit Benziminoäthyläther (PINNER, *B.* **30**, 1883; *A.* **298**, 41). — Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Aceton, leicht in heißem Aceton. — Beim Kochen mit Eisessig oder beim Schmelzen entsteht 3-Phenyl-5-β-naphthyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3816).

Diimid des N-p-Toluyl-N'-β-naphthoyl-hydrazins bezw. **Diamino-p-tolyl-β-naphthyl-azimethylen** $C_{19}H_{18}N_4 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, „p-Tolenyl-β-naphthenylhydrazidin". *B.* Bei 8-tägigem Stehen von β-Naphthenylamidrazon (S. 660), gelöst in Alkohol, mit p-Toliminoäthyläther (PINNER, *B.* **30**, 1883; *A.* **298**, 42). — Gelbe Blättchen. F: 202°. — Gibt beim Kochen mit Eisessig 3-p-Tolyl-5-β-naphthyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3816).

Diimid des N.N'-Di-β-naphthoyl-hydrazins bezw. **symm. Diamino-di-β-naphthyl-azimethylen** $C_{22}H_{18}N_4 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C(NH_2):N \cdot N:C(NH_2) \cdot C_{10}H_7$, „Di-β-naphthenylhydrazidin". *B.* Bei 2—3-tägigem Stehen von $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem β-Naphthoesäure-iminoäthyläther (S. 658) mit 1 Mol.-Gew. Hydrazin (PINNER, *B.* **30**, 1882; *A.* **298**, 40). — Gelbe Blättchen (aus Anilin). F: 246° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Geht beim Schmelzen oder beim Kochen mit Eisessig in 3.5-Di-β-naphthyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3819) über. — $C_{22}H_{18}N_4 + 2HCl$. Gibt an Wasser alle Säure ab. — $C_{22}H_{18}N_4 + 2HNO_3$. Pulver. Schmilzt bei 122° unter Gasentwicklung.

Dimethylen-β-naphthenylamidrazon $C_{13}H_{11}N_3 = C_{10}H_7 \cdot C(N:CH_2):N \cdot N:CH_2$. *B.* Beim Kochen von β-Naphthenylamidrazon (S. 660), gelöst in HCl, mit Formaldehyd (PINNER, *B.* **30**, 1880; *A.* **298**, 36). — Blättchen. F: 277° (Zers.).

β-Naphthenyldioxytetrazotsäure $C_{11}H_8O_2N_4 = C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot NO) \cdot N:N \cdot OH$. *B.* Man gibt zu 1 Mol.-Gew. salzsaurem β-Naphthenylamidin (S. 659), gelöst in viel Wasser, 2 Mol.-Gew. KNO_2 und fügt 1 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure hinzu. Nach längerem Stehen filtriert man das entstandene β-naphthenyldioxytetrazotsaure β-Naphthenylamidin ab, das durch alkoh. Kalilauge in das Kaliumsalz übergeführt wird (LOSSEN, GRABOWSKI, *A.* **297**, 380). — $KC_{11}H_7O_2N_4$. Gelbliche Nädelchen (aus Wasser). — $AgC_{11}H_7O_2N_4$. Niederschlag. Färbt sich am Licht violett. — β-Naphthenylamidinsalz $C_{11}H_{10}N_2 + C_{11}H_8O_2N_4$. Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Äther, wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol. Verpufft bei 180°.

1-Chlor-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 1-Chlor-2-trichlormethyl-naphthalin (Bd. V, S. 568) mit Eisessig und wenig Wasser (WOLFFENSTEIN, *B.* **21**, 1190). — Nadeln (aus Benzol). F: 196°. Unzersetzt flüchtig. — Wird von Natriumamalgam in β-Naphthoesäure (S. 656) umgewandelt. — $AgC_{11}H_6O_2Cl$. Flockiger Niederschlag. — $Ca(C_{11}H_6O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Krystalle.

3-Chlor-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Destillation von 1 Tl. 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 1088) mit 10 Tln. PCl_5 (HOSAEUS, *B.* **26**, 668). Die freie Säure erhält man durch Verseifung des Säurechlorids mit Wasser (STROHBACH, *B.* **34**, 4160). — Krystalle (aus Methylalkohol + Wasser). F: 216° (H.), 216,5° (ST.). Leicht löslich in organischen Mitteln (ST.). — $Ca(C_{11}H_6O_2Cl)_2 + 2H_2O$ (H.).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 3-Chlor-naphthoesäure-(2) (s. o.) (ST., *B.* **34**, 4160). — Blättrige Aggregate (aus Methylalkohol). F: 50°. Kp_{160}: 218—222°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Chlorid $C_{11}H_6OCl_2 = C_{10}H_6Cl \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 1088) und Phosphorpentachlorid bei 200—210° (ST., *B.* **34**, 4159). — Nadeln vom Schmelzpunkt 56,5°. Kp_{160}: 248°.

Amid $C_{11}H_8ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Chlor-naphthoesäure-(2) (s. o.) und konz. Ammoniak (ST., *B.* **34**, 4161). — Nadeln (aus Eisessig). F: 236° bis 237°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, kaum in Äther und Ligroin.

5-Chlor-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 612; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 316; *C.* **1899** I, 288. — *B.* Beim Verseifen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kali (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 412). Entsteht auch aus 5-Amino-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 1907) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (E., *J. pr.* [2] **43**, 413). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 263° (E.). — $NaC_{11}H_6O_2Cl + 2H_2O$. In Wasser lösliche Nadeln (E.). — $Ca(C_{11}H_6O_2Cl)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Löslich in 4430 Tln. kalten Wassers (E.). — $Ba(C_{11}H_6O_2Cl)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (E.).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 45° (E., *J. pr.* [2] **43**, 412).

Amid $C_{11}H_8ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des Nitrils der 5-Chlor-naphthoesäure-(2) mit alkoh. Kali bis zu beginnender NH_3-Entwicklung (E., *J. pr.* [2] **43**, 412). — Nadeln. F: 186—187°.

Nitril $C_{11}H_6NCl = C_{10}H_6Cl \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, mit etwas Jod versetzte, eisessigsaure Lösung von β-Naphthoesäure-nitril (E., *J. pr.* [2] **43**, 411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

8-Chlor-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 612; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 316; *C.* **1899** I, 288. — *B.* Aus 8-Amino-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 1907) durch Austausch von NH_2 gegen Cl nach dem SANDMEYERschen Verfahren (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 417). — Feine Nadeln. F: 260° (E.). — $Ca(C_{11}H_6O_2Cl)_2 + 7H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (E.). — $Ba(C_{11}H_6O_2Cl)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (E.).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoh. Lösung von 8-Chlor-naphthoesäure-(2) (s. o.) mit Chlorwasserstoff (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 418). — Blättchen. Schmilzt unscharf bei 29°.

4.5-Dichlor-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(2) (s. S. 665) (durch Überführen in die entsprechende Diaminoverbindung und nachfolgenden Austausch der NH_2-Gruppen durch Cl nach der SANDMEYERschen Methode (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 426). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 254°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Äthylester $C_{13}H_{10}O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 426).

5.8-Dichlor-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man leitet Chlor in eine mit etwas Jod versetzte heiße eisessigsaure Lösung von β-Naphthoesäure, und entfernt aus dem Rohprodukte die beigemengte Monochlornaphthoesäure durch wiederholtes Auskochen mit wenig Alkohol (EKSTRAND, *B.* **17**, 1605; *J. pr.* [2] **43**, 419). Beim Chlorieren von 5-Chlor-naphthoesäure-(2) oder von 8-Chlor-naphthoesäure-(2) (s. o.) (E., *J. pr.* [2] **43**, 421). — Nadeln (aus Alkohol). F: 291°; sublimierbar; schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Eisessig (E., *B.* **17**, 1605; *J. pr.* [2] **43**, 420). — $KC_{11}H_5O_2Cl_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (E., *J. pr.* [2] **43**, 420). — $Ca(C_{11}H_5O_2Cl_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Prismen. 1 Tl. löst sich in 3018 Tln. kalten Wassers (E., *B.* **17**, 1605; *J. pr.* [2] **43**, 420). — $Ba(C_{11}H_5O_2Cl_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (E., *J. pr.* [2] **43**, 420).

Äthylester $C_{13}H_{10}O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz von 5.8-Dichlor-naphthoesäure-(2) (s. o.) und Äthyljodid (E., *J. pr.* [2] **43**, 420). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66° (E., *B.* **17**, 1605; *J. pr.* [2] **43**, 420).

Amid $C_{11}H_7ONCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Nitrils der 5.8-Dichlor-naphthoesäure-(2) (s. u.) mit alkoh. Kali bis zur beginnenden NH_3-Entwicklung (E., *J. pr.* [2] **43**, 419). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°.

Nitril $C_{11}H_5NCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot CN$. *B.* Beim wiederholten Einleiten von Chlor in die erwärmte, mit etwas Jod versetzte, eisessigsaure Lösung des Nitrils der 5-Chlor-naphthoesäure-(2) (s. o.) (E., *J. pr.* [2] **43**, 419). — Nadeln. F: 140°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

8.x-Dichlor-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 8.x-Dinitro-naphthoesäure-(2) (S. 665) durch Überführen in die entsprechende Diaminoverbindung und

nachfolgenden Austausch der NH_2-Gruppen durch Cl nach der SANDMEYERschen Methode (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 424). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 282°. Leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Eisessig. — $NaC_{11}H_5O_2Cl_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_{11}H_5O_2Cl_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 3680 Tln. kalten Wassers.

Äthylester $C_{13}H_{10}O_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 72° (E., *J. pr.* [2] **43**, 425).

x-Brom-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthoesäure mit der äquivalenten Menge Brom und etwas Wasser im Rohr auf 150—160° (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1520; EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 426), oder auf Zusatz der äquivalenten, mit etwas Jod versetzten Menge Brom zu der siedenden, eisessigsauren Lösung von β-Naphthoesäure (H., *B.* **9**, 1520). Aus β-naphthoesaurem Silber und Brom (H., *B.* **9**, 1519). Durch Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Natron im geschlossenen Gefäß auf 140—150° (H., *B.* **9**, 1517). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 256° (H.), 258° (E.). Sublimierbar (H.). Kaum löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (H.). — $KC_{11}H_6O_2Br + 2^1/_2 H_2O$. Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (H.). — $AgC_{11}H_6O_2Br$. Flockiger Niederschlag (H.). — $Ca(C_{11}H_6O_2Br)_2 + 3H_2O$. Körner. Löslich in 5000 Tln. Wasser bei 20° (H.). — $Ba(C_{11}H_6O_2Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 4300 Tln. Wasser bei 21° (H.).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 53—54° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 427).

Nitril $C_{11}H_6NBr = C_{10}H_6Br \cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von β-Naphthoesäure-nitril in CS_2 (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1517). — Nadeln. F: 148—149°. Sublimiert beim Erhitzen. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

1.6-Dibrom-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_2Br_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des Nitrils (s. u.) durch längeres Kochen mit 10%iger Kalilauge (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 54). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 245° (unkorr.).

Nitril $C_{11}H_5NBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot CN$. *B.* Aus 1.6-Dibrom-2-amino-naphthalin (Syst. No. 1732) durch Austausch von NH_2 gegen CN nach der SANDMEYERschen Methode (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 54). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (unkorr.). Sublimierbar. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

x.x.x-Tribrom-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_5O_2Br_3 = C_{10}H_4Br_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β-Naphthoesäure mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. jodhaltigem Brom im geschlossenen Rohr, zuletzt auf 350° (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1521). — Nadeln. F: 269—270°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkalien, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Die Alkalisalze krystallisieren in Nadeln oder Blättchen; sie sind fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heißem. — $Ba(C_{11}H_4O_2Br_3)_2$. Pulver. Unlöslich in Wasser.

x.x.x.x-Tetrabrom-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_4O_2Br_4 = C_{10}H_3Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β-Naphthoesäure mit 4—5 Mol.-Gew. jodhaltigem Brom im geschlossenen Rohr, zuletzt auf 350° (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1523). — Körnige Krystalle (aus Eisessig). F: 259—260°. Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in feinen Nadeln. — $Ba(C_{11}H_3O_2Br_4)_2$ (bei 120°). Unlösliches Pulver.

1-Nitro-naphthoesäure-(2)-nitril $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 1-Nitro-2-amino-naphthalin (Syst. No. 1732) und Kaliumkupfercyanür (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 318; *C.* **1899 I**, 288; vgl. F., LITTNER, *B.* **48** [1915], 330). — Hellbräunliche Nadeln. F: 138° (F., L.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F., H., S.). — Läßt sich ohne Veränderung längere Zeit mit 50%iger Schwefelsäure kochen (F., H., S.). Gibt beim Kochen mit Barytwasser 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (F., L.).

5-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 612; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 316; *C.* **1899 I**, 288. — *B.* Das Nitril entsteht bei der Nitrierung von β-Naphthoesäure-nitril durch ein Gemisch aus 3 Vol. rauchender Salpetersäure (D: 1,48) und 2 Vol. Salpetersäure (D: 1,3) und darauffolgenden Entfernung isomerer Nitrile durch Behandeln des entstandenen Rohproduktes mit Petroläther (GRAEFF, *B.* **16**, 2248). Das Nitril entsteht ferner aus 5-Nitro-2-amino-naphthalin (Syst. No. 1732) durch Austausch der NH_2-Gruppe durch CN nach der SANDMEYERschen Methode (F., H., S., *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 319; *C.* **1899 I**, 288). Man verseift das Nitril durch 5-stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (G.), oder man führt es durch Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure in das Amid über und verseift dieses zur Säure durch Kochen mit 10%iger Natronlauge bis zur fast vollständigen Lösung (F., H., S.). — *Darst.* Man durchfeuchtet β-Naphthoesäure mit dem doppelten Gewicht Salpeter-

säure (D: 1,42) und erhitzt hierauf gelinde, bis die Entwicklung roter Dämpfe nachgelassen hat, oder man erwärmt kurze Zeit eine Eisessiglösung von β-Naphthoesäure mit überschüssiger roter rauchender Salpetersäure. Der nach dem Erkalten entstandene Niederschlag verschiedener isomerer Nitro-β-naphthoesäuren wird zur Entfernung überschüssiger Salpetersäure mit viel Wasser gewaschen, mit Sodalösung digeriert und die klare Lösung eingeengt, wobei zunächst das Natriumsalz der 5-Nitro-naphthoesäure-(2) auskrystallisiert, aus dem man durch HCl die freie Säure erhält (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 273). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 295° (G.), 293° (E.), 286—287° (F., H., S.). Sublimiert in kleinen Nadeln (G.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig (G.; F., H., S.), wenig in Äther, Petroläther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol (G.), löslich in Aceton (F., H., S.). Löslich in 600 Tln. Alkohol von gewöhnlicher Temperatur (E.). — $NaC_{11}H_6O_4N + 2H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (E.). — $KC_{11}H_6O_4N + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $Ca(C_{11}H_6O_4N)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Blätter. Löslich in 930 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (E.). — $Ba(C_{11}H_6O_4N)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (E.).

Methylester $C_{12}H_9O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112°; ziemlich schwer löslich in Alkohol (GRAEFF, *B.* **16**, 2254).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (GRAEFF, *B.* **16**, 2254), 111° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 275). Leicht löslich in Alkohol (G.; E.).

Isopropylester $C_{14}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°; leicht löslich in Alkohol (GRAEFF, *B.* **16**, 2254).

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen des Nitrils der 5-Nitro-naphthoesäure-(2) (s. u.) mit der 3—4-fachen Menge 50%iger Schwefelsäure auf 140° bis 150° (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 319; *C.* **1899** I, 288). — Braungelbe Nadeln (aus Aceton). F: 261—263°.

Nitril $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* s. im Artikel 5-Nitro-naphthoesäure-(2). — Goldglänzende Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173° (GRAEFF, *B.* **16**, 2248), 168° (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 319; *C.* **1899** I, 288). Sublimiert in fast farblosen Nadeln (G.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Petroläther, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther und CS_2, leichter in Benzol, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ (G.).

8-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 612; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 316; *C.* **1899** I, 288. — *B.* Entsteht, neben 5-Nitro-naphthoesäure-(2) (S. 663), x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 272°, x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 285° und anderen Produkten, bei der Einw. roter rauchender Salpetersäure auf die heiße eisessigsaure Lösung von β-Naphthoesäure, oder bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf trockne β-Naphthoesäure unter gelindem Erhitzen; man behandelt das rohe Nitrierungsprodukt mit Sodalösung, engt ein, wobei zunächst der größte Teil des Natriumsalzes der 5-Nitro-naphthoesäure-(2) (S. 663) auskrystallisiert. Aus den in Lösung gebliebenen Natriumsalzen wird durch Salzsäure das Gemisch der freien Säuren gefällt, die in ihre Äthylester übergeführt werden; man trennt durch Auskochen mit Ligroin, worin der Äthylester der 8-Nitro-naphthoesäure-(2) schwer löslich ist (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 273). Das Nitril entsteht aus 8-Nitro-2-amino-naphthalin (Syst. No. 1732) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach der SANDMEYERschen Methode. Man verseift durch Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure zu dem Amid und weiterhin zur Säure durch Kochen mit 10%iger Natronlauge (F., H., S., *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 320; *C.* **1899** I, 288). — Hellbraune bis weißgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 288° (E., *J. pr.* [2] **42**, 292), 295° (F., H., S.). Sublimierbar; löslich in 390 Tln. kalten Alkohols (E., *J. pr.* [2] **42**, 292). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu Trimellitsäure (Syst. No. 1008) oxydiert (E., *J. pr.* [2] **42**, 293). — $NaC_{11}H_6O_4N + 2H_2O$. Grünlichgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (E., *J. pr.* [2] **42**, 293). — $Ca(C_{11}H_6O_4N)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln. Löslich in 630 Tln. kalten Wassers (E., *J. pr.* [2] **42**, 293). — $Ba(C_{11}H_6O_4N)_2 + 8H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (E., *J. pr.* [2] **42**, 293).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die alkoh. Lösung von 8-Nitro-naphthoesäure-(2) (s. o.) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 292). — Tafeln (aus Ligroin oder Benzol). F: 121°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen des Nitrils (S. 665) mit 50%iger Schwefelsäure auf 140—150° (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 320; *C.* **1899** I, 288). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 218°.

Nitril $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* s. im Artikel 8-Nitro-naphthoesäure-(2). — Hellbraune Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 143°; leicht löslich in Benzol und Alkohol (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 320; *C.* **1899** I, 288).

x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 272° $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von β-Naphthoesäure, neben 5-Nitro-naphthoesäure-(2), 8-Nitro-naphthoesäure-(2), x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 285° und anderen Produkten (EKSTRAND, *B.* **18**, 1205; *J. pr.* [2] **43**, 409). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 272°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ca(C_{11}H_6O_4N)_2 + 7H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung der Säure (E., *J. pr.* [2] **42**, 274). — Blätter (aus Alkohol). F: 92° (E., *B.* **18**, 1206; *J. pr.* [2] **43**, 409).

x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 285° $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Bildet sich in kleiner Menge beim Nitrieren von β-Naphthoesäure, neben 5-Nitro-naphthoesäure-(2), 8-Nitro-naphthoesäure-(2), x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 272° und anderen Produkten (E., *J. pr.* [2] **42**, 304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 285°.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung der Säure (E., *J. pr.* [2] **42**, 274). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 75° (E., *J. pr.* [2] **42**, 304).

Äthylester einer (nicht isolierten) x-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Säure entsteht, neben 5-Nitro-naphthoesäure-(2), 8-Nitro-naphthoesäure-(2), x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 272°, x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 285°, beim Nitrieren von β-Naphthoesäure, wurde aber als solche nicht isoliert (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 273). — Der Äthylester bildet Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 131° (E., *J. pr.* [2] **43**, 410). Er wird durch gelindes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure verkohlt (Unterschied von den isomeren Estern) (E., *J. pr.* [2] **43**, 410).

5-Chlor-x-nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von 5-Chlor-naphthoesäure-(2) (S. 662) mit Salpetersäure (D: 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 414). — Nadeln (aus Eisessig). F: 271°. Leicht löslich in warmem Alkohol. — $Ca(C_{11}H_5O_4NCl)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf die alkoh. Lösung von 5-Chlor-x-nitro-naphthoesäure-(2) (E., *J. pr.* [2] **43**, 414). — Nadeln. F: 118°.

4.5-Dinitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 8.x-Dinitro-naphthoesäure-(2) beim Eintragen von β-Naphthoesäure in rauchende Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* **17**, 1602). Wird leicht rein erhalten durch Auflösen von 5-Nitro-naphthoesäure-(2) (S. 663) in warmer roter rauchender Salpetersäure (E., *J. pr.* [2] **42**, 286). — Hellgelbe Prismen. F: 248° (unkorr.); schwer löslich in Benzol, leicht in warmem Alkohol, Äther und Eisessig (E., *B.* **17**, 1603; *J. pr.* [2] **42**, 286). Löslich in 61 Tln. Alkohol von gewöhnlicher Temperatur (E., *J. pr.* [2] **42**, 286). — $NH_4C_{11}H_5O_6N_2 + H_2O$. Gelblichweiße Nadeln. Löslich in 35 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (E., *J. pr.* [2] **42**, 287). — $NaC_{11}H_5O_6N_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich (E., *J. pr.* [2] **42**, 287). — $Ca(C_{11}H_5O_6N_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln (E., *B.* **17**, 1603; *J. pr.* [2] **42**, 287). — $Ba(C_{11}H_5O_6N_2)_2 + 8H_2O$. Nadeln (E., *J. pr.* [2] **42**, 287).

Äthylester $C_{13}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 165°; ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (E., *B.* **17**, 1603; *J. pr.* [2] **42**, 286).

8.x-Dinitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(2) (s. o.) beim Eintragen von β-Naphthoesäure in rauchende Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* **17**, 1602). Wird leicht rein erhalten durch Erwärmen von 8-Nitro-naphthoesäure-(2) (S. 664) mit 5 Tln. roter rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226°; leicht löslich in Äther und Eisessig, wenig in Benzol (E., *B.* 17, 1603; *J. pr.* [2] **42**, 300). Löslich in 57 Tln. kalten Alkohols (E., *J. pr.* [2] **42**, 300). — $NH_4C_{11}H_5O_6N_2 + H_2O$. Nadeln. Löslich in 285 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (E., *J. pr.* [2] **42**, 301). — $Ca(C_{11}H_5O_6N_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 14° in 1740 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (E., *J. pr.* [2] **42**, 301). — $Ba(C_{11}H_5O_6N_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln (E., *J. pr.* [2] **42**, 301).

Äthylester $C_{13}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 141°; leicht löslich in warmem Alkohol, viel weniger in kaltem (E., *B.* **17**, 1603; *J. pr.* [2] **42**, 300).

5-Chlor-x.x-dinitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_5O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_{10}H_4Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-naphthoesäure-(2) (S. 662) mit roter rauchender Salpetersäure

unter Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 415). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unscharf bei 243°.

Äthylester $C_{13}H_9O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_{10}H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 5-Chlor-x.x-dinitro-naphthoesäure-(2) (S. 665) (E., *J. pr.* [2] **43**, 416). — Braune Nadeln. F: 132°.

5.8-Dichlor-x.x-dinitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_4O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_{10}H_3Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5.8-Dichlor-naphthoesäure-(2) (S. 662) mit Salpeterschwefelsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 423). — Blätter (aus Eisessig). F: 283°. — $Ca(C_{11}H_3O_6N_2Cl_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_8O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_{10}H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (E., *J. pr.* [2] **43**, 423).

5-Chlor-x.x.x-trinitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_4O_8N_3Cl = (O_2N)_3C_{10}H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-naphthoesäure-(2) (S. 662) mit überschüssiger rauchender Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 416). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter Aufblähen bei 260—261°. — $Ca(C_{11}H_3O_8N_3Cl)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_8O_8N_3Cl = (O_2N)_3C_{10}H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 188° (E., *J. pr.* [2] **43**, 417).

Thio-β-naphthoesäure-amid, Thio-β-naphthamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C(SH):NH$. *B.* Beim Digerieren von β-Naphthoesäure-nitril mit Schwefelammonium bei 35—40° im geschlossenen Gefäß (BAMBERGER, BOEKMANN, *B.* **20**, 1116). — Goldgelbe Nadeln. F: 149° (BA., BOE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (BA., BOE.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in H_2S und β-Naphthoesäure-nitril (BA., BOE.). Liefert mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure 2[1]-Amino-2-methyl-naphthalin (BA., BOE.). Liefert mit Äthylendiamin 2-β-Naphthyl-imidazol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3486) (FORSSELL, *B.* **25**, 2137).

3. ***Benzofulven-ω-carbonsäure, Indenylidenessigsäure*** $C_{11}H_8O_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C{=}CH\cdot CO_2H\\ \rangle CH\\ CH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [Inden-(1)-yl-(1 oder 3)]-glykolsäure-äthylester (Syst. No. 1087) in Methylalkohol mit methylalkoholischem oder wäßr. Kali (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 280). — Orangegelbe Blättchen (aus Benzol). Schrumpft bei 175° zusammen, wird dann unter teilweiser Sublimation dunkelbraun und zersetzt sich bei hoher Temperatur. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in Benzol, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung wird, mit starkem Alkali erwärmt, violettrot, beim Verdünnen mit Wasser grün, mit mehr Wasser gelb. — Bei der Destillation mit Natronkalk entsteht 1-Methyl-inden (Bd. V, S. 520), bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam [Inden-(1)-yl-(1)]-essigsäure (S. 643).

Methylester $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Esterifizieren von Benzofulven-ω-carbonsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 281). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 62—63°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Aluminiumamalgam [Inden-(1)-yl-(1)]-essigsäure-methylester (S. 644).

2. Carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***α-Naphthylessigsäure*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α-Naphthylacetaldehyd (Bd. VII, S. 402) mit AgOH in alkal. Lösung (TIFFENEAU, DAUDEL, *C. r.* **147**, 679). Bei mehrstündigem Erhitzen von 4 Tln. α-Naphthoylameisensäure (Syst. No. 1298) mit 25 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und 3 Tln. rotem Phosphor auf 160° (BOESSNECK, *B.* **16**, 641). — Nadeln (aus Wasser). F: 131° (B., *B.* **16**, 641; T., D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (B., *B.* **16**, 641). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und 1-Methyl-naphthalin (B., *B.* **16**, 1547).

Amid $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben dem Ammoniumsalz der α-Naphthylessigsäure beim Erhitzen von Methyl-α-naphthyl-keton (Bd. VII, S. 401) mit gelbem Schwefelammonium und Schwefel im geschlossenen Rohr auf 210—230° (WILLGERODT, *B.* **20**, 2468;

21, 534; *J. pr.* [2] **80**, 183). Durch sukzessive Behandlung von α-Naphthylessigsäure (S. 666) mit PCl_5 und mit Ammoniumcarbonat (BOESSNECK, *B.* **16**, 641). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181° (B.), 154° (W., *B.* **20**, 2468; **21**, 534). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Äther, CS_2 und Benzol, leicht löslich in Eisessig (B.). Sehr beständig gegen wäßr. oder alkoh. Kali (B.).

Nitril $C_{12}H_9N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 1[1]-Chlor-1-methyl-naphthalin (Bd. V, S. 566) mit KCN in Alkohol (W. WISLICENUS, WREN, *B.* **38**, 507). Aus dem Amid der α-Naphthylessigsäure mit P_2O_5 (BOESSNECK, *B.* **16**, 642). — Öl. Siedet oberhalb 300° (B.); Kp_{18}: 191—194° (W. WI., WREN).

α-Naphthylnitroacetamid $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C(:NO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen der Natriumverbindung des α-Naphthylnitroacetonitrils (s. u.) mit verd. Natronlauge und Ansäuern der erkalteten Lösung (W. WISLICENUS, WREN, *B.* **38**, 508). — Nadeln (aus Benzol). F: 155—156° (Zers.).

α-Naphthylnitroacetonitril $C_{12}H_8O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot CH(NO_2)\cdot CN$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C(:NO_2H)\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung der Isoform entsteht aus α-Naphthylacetonitril und Äthylnitrat in Natriumäthylatlösung (W. WISLICENUS, WREN, *B.* **38**, 507). — Natriumverbindung $NaC_{12}H_7O_2N_2 + H_2O = C_{10}H_7\cdot C(:NO_2Na)\cdot CN + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Die wäßr. Lösung gibt durch Fällen mit Säure die freie Isonitroverbindung als weißen Niederschlag, der mit $FeCl_3$ eine rote Färbung gibt und bald von selbst in ein rotes Harz übergeht. Geht beim Kochen mit verd. Natronlauge in α-Naphthylnitroacetamid, bei Anwendung mindestens 20%iger Lauge in 1[1]-Nitro-1-methyl-naphthalin (Bd. V, S. 567) über. Beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge auf 150—160° entsteht Di-α-naphthostilben (Bd. V, S. 732).

2. ***β-Naphthylessigsäure*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht, wenn man 30 g 2-Methyl-naphthalin bei 240° bis zur Zunahme von 7 g chloriert und das mit 200 ccm Alkohol und der Lösung von 35 g KCN in 60 g Wasser versetzte Produkt einige Stunden kocht; man extrahiert mit Äther und verseift das nach Verdunsten des äther. Auszuges zurückbleibende Nitril durch 5-stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 100° (BLANK, *B.* **29**, 2374). Durch Verseifen des entsprechenden Amids (s. u.) mit verd. Kalilauge (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 188). — Blättchen (aus Wasser), Kryställchen (aus Benzol). F: 137,5—139° (B.), 142° (W.). Löslich in Äther, Essigester, Chloroform und Ligroin (B.). — Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und 2-Methyl-naphthalin (B.). — $AgC_{12}H_9O_2$. Blättchen (aus kochendem Wasser) (B.).

Amid $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben dem Ammoniumsalz der β-Naphthylessigsäure beim Erhitzen von Methyl-β-naphthyl-keton mit gelbem Schwefelammonium und Schwefel auf 220—225° im geschlossenen Rohr (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 188). — Blättchen (aus Wasser). F: 200°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in heißem Wasser.

Nitril $C_{12}H_9N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei 3/4-stdg. Kochen von 2 g 2[1]-Chlor-2-methyl-naphthalin, gelöst in 10 ccm Alkohol, mit der Lösung von 1 g KCN in 3 ccm Wasser (BLANK, *B.* **29**, 2373). — Krystalle (aus Ligroin). F: 79—81°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Methylalkohol, Äthylalkohol und Ligroin.

β-Naphthylnitroacetonitril $C_{12}H_8O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot CH(NO_2)\cdot CN$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C(:NO_2H)\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung der Isoform entsteht aus äquimolekularen Mengen von β-Naphthylacetonitril und Äthylnitrat in Äther oder Benzol bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung (W. WISLICENUS, WREN, *B.* **38**, 509). — Natriumverbindung $NaC_{12}H_7O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot C(:NO_2Na)\cdot CN$. Krystalle (aus Alkohol). Die wäßr. Lösung gibt durch Fällen mit Säure die freie Isonitroverbindung als krystallinischen Niederschlag, dessen alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine braune Färbung gibt. Beim Kochen mit NaOH bis zum Aufhören der NH_3-Entwicklung entsteht 2[1]-Nitro-2-methyl-naphthalin (Bd. V, S. 568). Beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge auf 180—200° entsteht Di-β-naphthostilben (Bd. V, S. 733).

3. ***1-Methyl-benzofulven-ω-carbonsäure, [1-Methyl-inden-(1)-yliden-(3)]-essigsäure*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C:CH\cdot CO_2H\\ >CH\\ C\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Man reduziert [1-Methyl-inden-(1)-yl-(3)]-glyoxylsäure-methylester $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3\\ >CH\\ C\cdot CH_3\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 1297) mit Aluminiumamalgam zu Methylindenylglykolsäuremethylester (Syst. No. 1087) und behandelt diesen mit methylalkoholischer oder wäßr. Kalilauge (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 288). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich oberhalb 200°.

4. ***2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)***[1] $C_{12}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht beim langsamen Eintropfen von Diazoessigester in auf 140—145° erhitztes Naphthalin; man verseift durch Behandeln mit Natriumäthylat (BUCHNER, HEDIGER, *B.* **36**, 3505). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Eisessig + Wasser). F: 165—166°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Wird in Sodalösung von $KMnO_4$ sofort entfärbt unter Bildung von 3-[2-Carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2). — $AgC_{12}H_9O_2$. In Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

CH CH·CO₂H HC CH CH

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = C_{11}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dickes Öl. Kp_{11}: 163—164°; entfärbt $KMnO_4$ in Sodalösung augenblicklich (B., H., *B.* **36**, 3504).

Amid $C_{12}H_{11}ON = C_{11}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht aus 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (s. o.) durch sukzessive Behandlung mit PCl_5 und mit NH_3, oder auch aus dem Äthylester der 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) durch Behandeln mit kaltem konz. wäßr. Ammoniak (B., H., *B.* **36**, 3506). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217°.

3. Carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_2$.

1. ***β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure, α-Menaphthylessigsäure*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt unter Wasser befindliche β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{10}H_7\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (S. 672) mit Natriumamalgam in kleinen Portionen und läßt 2—3 Tage stehen (BRANDIS, *B.* **22**, 2156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

Amid $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-keton und gelbem Schwefelammonium bei 210—230° unter Druck (WILLGERODT, *B.* **21**, 534; *J. pr.* [2] **80**, 183). — Nadeln (aus Wasser). F: 140°.

β-Brom-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{13}H_{11}O_2Br = C_{10}H_7\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2½—3-stdg. Erhitzen von 3 g β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure mit 30 g einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig auf 100° (BRANDIS, *B.* **22**, 2157). — Nadeln (aus Chloroform). F: 216°. — Liefert mit Soda α-Naphthyl-äthylen (Bd. V, S. 585).

α.β-Dibrom-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{13}H_{10}O_2Br_2 = C_{10}H_7\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 1 g β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure, gelöst in wenig Chloroform, unter Kühlung mit einer Lösung von überschüssigem Brom in Chloroform (BRANDIS, *B.* **22**, 2156). — Blättchen (aus Chloroform). F: 189° (Zers.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure.

2. ***β-[Naphthyl-(2)]-propionsäure, β-Menaphthylessigsäure*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[Naphthyl-(2)]-acrylsäure (S. 672) durch Reduktion mit Natriumamalgam (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 277). Durch Verseifen des Amids der β-[Naphthyl-(2)]-propionsäure (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 188). — Blättchen oder Nädelchen (aus Wasser). F: 124° (WILLGERODT), 129—130° (M.-W.). — $AgC_{13}H_{11}O_2$. Unlöslich in Wasser (WILLGERODT).

Amid $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthyl-β-naphthyl-keton und gelbem Schwefelammonium bei 250—260° im geschlossenen Rohr (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 188). — Blättchen (aus Wasser). F: 168°.

3. ***α-[Naphthyl-(1)]-propionsäure, Methyl-α-naphthyl-essigsäure*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α-[Naphthyl-(1)]-propionaldehyd in alkal. Lösung mit Silberoxyd (TIFFENEAU, DAUDEL, *C. r.* **147**, 679). — F: 145°.

4. ***4-Äthyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 4-Äthyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Das Amid dieser Säure entsteht bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Carbamidsäurechlorid und 1-Äthyl-naphthalin; man verseift das Amid durch Kochen mit alkoh. Kali (GATTERMANN, HARRIS, *A.* **244**, 57). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

Amid $C_{13}H_{13}ON = C_2H_5\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (G., H., *A.* **244**, 57).

5. ***2.6-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2.6-Dimethyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{13}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von [2.6-Dimethyl-naphthyl-(1)]-carbinol mit CrO_3 in Eisessig und dann mit $KMnO_4$ in alkoh. Lösung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2446). Durch mehrtägiges Schütteln von x.x.x-Tribrom-2.6-dimethyl-naphthoesäure-(1) (S. 669) mit Natriumamalgam in Wasser (B., V., *B.* **32**, 2443). — Prismen

[1]) Bezifferung des Norcarans s. Bd. V, S. 70.

(aus Benzol). F: 168—171°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin. — Bei der Destillation mit Kalk entsteht 2.6-Dimethyl-naphthalin. Wird von CrO_3 in Eisessig zu 2.6-Dimethyl-naphthochinon-(1.4) oxydiert. — Kaliumsalz. Sehr wenig lösliche Nadeln.

x.x.x-Tribrom-2.6-dimethyl-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_9O_2Br_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von x.x.x-Tribrom-2.6-dimethyl-naphthaldehyd-(1) mit verd. Salpetersäure (1:4) in Nitrobenzol (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2442). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 244—245,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Essigester, weniger in $CHCl_3$ und Benzol.

Äthylester $C_{15}H_{13}O_2Br_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus x.x.x-Tribrom-2.6-dimethyl-naphthoesäure-(1) (s. o.) durch sukzessive Behandlung mit PCl_5 und mit Alkohol (B., V., *B.* **32**, 2442). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 138—142°. — Wird von alkoh. Kalilauge nur sehr schwer verseift.

4. γ-[Naphthyl-(1)]-propan-α-carbonsäure, γ-[Naphthyl-(1)]-buttersäure $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Propyl-α-naphthyl-keton und gelbem Schwefelammonium bei 210—230° unter Druck (WILLGERODT, *B.* **21**, 534; *J. pr.* [2] **80**, 183). — F: 160°.

5. Carbonsäuren $C_{15}H_{16}O_2$.

1. *α-[5.8-Dimethyl-naphthyl-(2)]-propionsäure* $C_{15}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Naphthalinring mit CH_3 oben und CH_3 unten, $\cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$]

a) Rechtsdrehende Form, Santinsäure $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von Hyposantonin (Syst. No. 2464), Isohyposantonin (Syst. No. 2464) oder von 5 g Dihydrosantinsäure (S. 646), gelöst in 100 ccm Eisessig, mit 6 g Jod (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 35). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132° bis 132,5°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. $[\alpha]_D^{16}$: +64,37° (in absol. Alkohol; c = 3,2832). — Beim Erhitzen mit Barythydrat entsteht 1.4-Dimethyl-6-äthyl-naphthalin. — $AgC_{15}H_{15}O_2$. Amorpher Niederschlag.

b) Inaktive Form, Isosantinsäure $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Isodihydrosantinsäure (S. 646), gelöst in Eisessig, mit Jod (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 39). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132,5—133°. — $AgC_{15}H_{15}O_2$. Niederschlag.

2. ***Anthracenhexahydrid-carbonsäure-(2), Hexahydro-anthracen-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_{14}H_{15} \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Anthracen-carbonsäure-(2) (S. 705) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und amorphem Phosphor auf 220—230° (BÖRNSTEIN, *B.* **16**, 2612). — Nadeln (aus Benzol, Chloroform oder CS_2), Warzen (aus Alkohol). F: 232°. Die Lösungen fluorescieren schwach blau.

6. Carbonsäure $C_{19}H_{24}O_2$ (?) = $C_{18}H_{23} \cdot CO_2H$ (?) s. Bd. VII, S. 464.

8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***Diphenyl-carbonsäure-(2), 2-Phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-diphenyl mit Chromsäuregemisch (ODDO, CURATOLO, *G.* **25** I, 133) oder mit Kaliumpermanganat (JACOBSON, NANNINGA, *B.* **28**, 2552). Entsteht (neben Fluorenkalium) in geringer Menge beim Verschmelzen von Fluoren mit Ätzkali (WEGER, DÖRING, *B.* **36**, 880), in größerer Menge beim Erhitzen von Fluoren mit Ätzkali und Wasser unter Zusatz von Bleidioxyd (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 801). Entsteht in guter Ausbeute (GR., KR.) beim Schmelzen von Diphenylenketon (Fluorenon) mit Ätzkali (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* **166**, 374). Beim Schmelzen von Phenanthrenchinon mit Ätzkali bei Luftzutritt

(STAUDINGER, *B*. **39**, 3063 Anm. 1). Man diazotiert 2-Amino-diphenyl in salzsaurer Lösung, gießt das Reaktionsprodukt in 90° heiße Kaliumkupfercyanürlösung, erhitzt auf dem Wasserbade und verseift das erhaltene Nitril der 2-Phenyl-benzoesäure mit alkoh. Kalilauge (KAISER, *A*. **257**, 100). Bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat, neben anderen Produkten (RICHTER, *J. pr*. [2] **28**, 305). — *Darst*. Man erhitzt 150 g KOH und 2—3 ccm Wasser auf 180°, trägt während 1 Stde. unter Umrühren 50 g Fluorenon ein, löst die Schmelze in Wasser, neutralisiert nahezu mit Salzsäure und fällt das Filtrat durch Salzsäure (GRAEBE, RATEANU, *A*. **279**, 260; vgl. SCHMITZ, *A*. **193**, 120; PICTET, ANKERSMIT, *A*. **266**, 143). — Verästelte Krystalle (aus Wasser oder aus 40%igem Alkohol). F: 110° bis 111° (F., OST.), 113,5—114,5° (korr.) (W., Dö.). Kp_{760}: 343—344° (GR., RA.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (W., Dö.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit weinroter Farbe; die Lösung scheidet beim Zufügen von Wasser Diphenylenketon ab (W., Dö.). — Wird von verd. Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure + 3 Vol. Wasser) bei mehrtägigem Kochen kaum angegriffen (SCH.). Verbrennt beim Kochen mit Chromsäuregemisch vollständig zu CO_2 und H_2O (SCH.). Gibt beim Erhitzen mit CaO hauptsächlich Diphenylenketon; auch beim Erhitzen des Calciumsalzes mit $Ca(OH)_2$ entsteht vorwiegend Diphenylenketon neben sehr wenig Diphenyl; dagegen entsteht beim Erhitzen des Calciumsalzes für sich viel Diphenyl neben Spuren von Diphenylenketon (F., OST.). — $LiC_{13}H_9O_2 + H_2O$. Rasch verwitternde Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (DUPARC, PEARCE, *C*. **1897 I**, 1198; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **5**, 23). — $NaC_{13}H_9O_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (DU., PEA., *Z. Kr*. **27**, 610; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **5**, 23). — $KC_{13}H_9O_2 + H_2O$. Sehr rasch verwitternde Tafeln oder kleine Prismen. Triklin pinakoidal (DU., PEA., *Z. Kr*. **27**, 610; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **5**, 24). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in mäßig konz. Kalilauge (SCH.). — $Cu(C_{13}H_9O_2)_2$ (W., Dö.). — $AgC_{13}H_9O_2$. Nadeln (aus lauwarmem Wasser) (SCH.). — $Ca(C_{13}H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (F., OST.). Zersetzung bei der trocknen Destillation s. o. — $Ba(C_{13}H_9O_2)_2 + H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser) (SCH.; RI.).

Methylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B*. Aus 2-Phenyl-benzoesäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (GRAEBE, RATEANU, *A*. **279**, 260). — Flüssig. Kp_{760}: 308°.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Aus 2-Phenyl-benzoesäure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (SCHMITZ, *A*. **193**, 123). — Dickes Öl. Bleibt bei —20° flüssig (SCH.). Kp_{760}: 314° (GRAEBE, RATEANU, *A*. **279**, 260). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (SCH.).

Amid $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B*. Durch Erhitzen von 2-phenyl-benzoesaurem Natrium mit Ammoniumrhodanid (GRAEBE, RATEANU, *A*. **279**, 263). Man verreibt 2-Phenyl-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid, löst das entstandene, mit Phosphoroxychlorid gemischte Chlorid der 2-Phenyl-benzoesäure in Benzol und leitet unter Kühlung NH_3 ein (G., R.). Man führt 2-Phenyl-benzoesäure durch Kochen mit der gleichen Menge Thionylchlorid in ihr Chlorid über und gießt dasselbe in stark gekühltes konz. wäßr. Ammoniak (HÖNIGSCHMID, *M*. **22**, 568). Aus Fluorenon durch Erhitzen mit Natriumamid in Gegenwart eines nicht völlig trocknen neutralen Lösungsmittels und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (HALLER, BAUER, *C. r*. **147**, 826; *A. ch*. [8] **16**, 149). — Nadeln. F: 177° (korr.) (G., R.; HA., B.). Destilliert unzersetzt (G., R.). Kaum löslich in kaltem Wasser und in Äther, schwer in kaltem Benzol, reichlich in Alkohol (G., R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Nitrosylsulfatkrystallen purpurrot; sie liefert beim Verdünnen mit viel Wasser einen weißen krystallinischen Niederschlag [F: 201°] (HA., B., *A. ch*. [8] **16**, 150).

4.4'-Dibrom-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B*. Beim Schmelzen von 2.7-Dibrom-fluorenon (Bd. VII, S. 468) mit Ätzkali (HOLM, *B*. **16**, 1082). — Nadeln. F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $Ba(C_{13}H_7O_2Br_2)_2$. Unlöslich in Wasser, Äther und Alkohol.

4'-Nitro-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (vgl. auch den folgenden Artikel). *B*. Bei mehrstündigem Kochen des bei 103—104° schmelzenden Nitromethyldiphenyls (Bd. V, S. 597) mit überschüssiger $KMnO_4$-Lösung (KÜHLING, *B*. **29**, 166). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 222—225°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

x-Nitro-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4N = O_2N \cdot C_{12}H_8 \cdot CO_2H$ (vgl. auch den vorigen Artikel). *B*. Beim Eintragen von Diphenyl-carbonsäure-(2) in rauchende Salpetersäure unter Kühlung (SCHMITZ, *A*. **193**, 123). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *A*. **193**, 124; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **5**, 24). F: 221—222°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. — $Ca(C_{13}H_8O_4N)_2$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{13}H_8O_4N)_2$. Warzen. Leicht löslich in Wasser.

2. ***Diphenyl-carbonsäure-(3), 3-Phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von 1.3-Diphenyl-benzol (Bd. V, S. 695) mit CrO_3 und Eisessig, neben viel Benzoesäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **203**, 132). Bei der Oxydation von 3-Methyl-diphenyl (Bd. V, S. 596) mit CrO_3 in saurer Lösung (ADAM, *Bl.* [2] **49**, 98) oder mit verd. Salpetersäure (PERRIER, *Bl.* [3] **7**, 182) oder mit Permanganatlösung (JACOBSON, LISCHKE, *B.* **28**, 2547). Bei 24-stdg. Stehen von 4 oder 6-Brom-diphenyl-carbonsäure-(3) (s. u.) in $25^0/_0$iger Natronlauge mit Zinkstaub (OLGIATI, *B.* **27**, 3390). Entsteht neben 4-Phenyl-benzoesäure und anderen Säuren beim Schmelzen von 1 Tl. Benzoesäure mit 6 Tln. Ätzkali (BARTH, SCHREDER, *M.* **3**, 808). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159° (P.), 160° (SCHM., SCHU.; O.), 160—161° (B., SCHR.; A.), 166° (J., L.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig (B., SCHR.; J., L.). Beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung oder bei längerem Stehen der Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure scheidet sich die freie Säure ab (B., SCHR.). Die wäßr. Lösung wird durch Bleizucker gefällt (B., SCHR.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isophthalsäure (B., SCHR.). Beim Erhitzen mit CaO entsteht Diphenyl (SCHM., SCHU.; B., SCHR.). — $NaC_{13}H_9O_2 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinische Masse; verliert das Krystallwasser bei 130°; sehr leicht löslich in Wasser (B., SCHR.). — $AgC_{13}H_9O_2$ (P.; O.). — $Ca(C_{13}H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 200° (B., SCHR.). — $Ba(C_{13}H_9O_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Büschelförmig vereinigte Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 180°; leicht löslich in Wasser (Unterschied und Trennung der 3- von der 4-Phenyl-benzoesäure) (B., SCHR.). — $Ba(C_{13}H_9O_2)_2 + 4^1/_2H_2O$. Warzenförmig vereinigte Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SCHM., SCHU.).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 3-Phenyl-benzoesäure in Alkohol und leitet HCl ein (BARTH, SCHREDER, *M.* **3**, 809). — Dickliches Öl. Destilliert unzersetzt.

4 oder 6-Brom-diphenyl-carbonsäure-(3) $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt CrO_3, gelöst in Eisessig, in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 4-Brom-1.3-diphenyl-benzol (Bd. V, S. 695) in Eisessig ein, läßt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann einige Zeit auf dem Wasserbade (OLGIATI, *B.* **27**, 3387). — Blättchen (aus Alkohol). F: 242°. Sublimierbar. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leichter in Äther und Benzol. — $AgC_{13}H_8O_2Br$. Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ca(C_{13}H_8O_2Br)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{13}H_8O_2Br)_2 + 7^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem trocknen Silbersalz der 4 oder 6-Brom-diphenyl-carbonsäure-(3) und Methyljodid (O., *B.* **27**, 3389). — Prismen (aus Alkohol). F: 67°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

Äthylester $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem trocknen Silbersalz der 4 oder 6-Brom-diphenyl-carbonsäure-(3) und Äthyljodid (O., *B.* **27**, 3389). — Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3. ***Diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* 4-Phenyl-benzoesäure entsteht bei der Oxydation von 1.4-Diphenyl-benzol (Bd. V, S. 695) mit CrO_3 und Eisessig (SCHULTZ, *A.* **174**, 213) oder von 4-Phenyl-toluol (Bd. V, S. 597) mit verd. Salpetersäure (CARNELLEY, *Soc.* **29**, 18; *J.* **1876**, 419). Das Nitril der 4-Phenyl-benzoesäure entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Diphenyl-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1527) mit Kaliumcyanid (DÖBNER, *A.* **172**, 111) oder mit Kaliumferrocyanid (RASSOW, *A.* **282**, 143); man verseift das Nitril durch Erhitzen mit alkoh. Kali im Autoklaven auf 150° (R.) oder besser durch Kochen mit einem Gemisch von 15 Tln. Eisessig und 20 Tln. $50^0/_0$iger Schwefelsäure (SCHLENK, WEICKEL, *A.* **368**, 304). Man diazotiert 4-Amino-diphenyl in salzsaurer Lösung, gießt das Reaktionsprodukt in 90° heiße Kaliumkupfercyanürlösung, erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade und verseift das erhaltene Nitril (KAISER, *A.* **257**, 100). Man stellt aus Diphenyl und Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) bei Gegenwart von $AlCl_3$ das Amid der 4-Phenyl-benzoesäure dar und verseift es durch Behandlung mit Natriumnitrit in siedender verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, KJELLBOM, *B.* **32**, 1120). 4-Phenyl-benzoesäure entsteht neben 3-Phenyl-benzoesäure und anderen Säuren beim Schmelzen von 1 Tl. Benzoesäure mit 6 Tln. Ätzkali (BARTH, SCHREDER, *M.* **3**, 800, 808). — Büschelförmig gruppierte Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217° (SCHU.; B., SCHR.), 218—219° (D.), 222° (SCHL., W.), 224° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **28**, 1556). Sublimiert leicht in Nadeln (D.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Äther (D.). Die Salze der 4-Phenyl-benzoesäure sind meist schwer löslich oder unlöslich in Wasser (D.). — Beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol entstehen die hochschmelzende und in geringer Menge die niedrigschmelzende Form der 4-Phenyl-hexahydrobenzoesäure (S. 631) (R.). Beim Erhitzen mit CaO entsteht Diphenyl (B., SCHR.; D.). — $AgC_{13}H_9O_2$. Amorph.

Unlöslich (CAR.). — $Mg(C_{13}H_9O_2)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen (D.). — $Ca(C_{13}H_9O_2)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (D.). — $Ba(C_{13}H_9O_2)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Dünne Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (D.).

Methylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man löst 4-Phenyl-benzoesäure in Methylalkohol, sättigt mit HCl und erhitzt (SCHLENK, WEICKEL, *A.* **368**, 304). — F: 117,5°.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 4-Phenyl-benzoesäure in Alkohol, leitet HCl ein und erhitzt (DÖBNER, *A.* **172**, 114). — Große Prismen (aus Alkohol). F: 46°. Leicht löslich in Alkohol.

Amid $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Diphenyl und Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, KJELLBOM, *B.* **32**, 1116, 1120). — Nadeln (aus Eisessig). F: 222—223°.

Nitril, 4-Cyan-diphenyl $C_{13}H_9N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. im Artikel Diphenyl-carbonsäure-(4). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84—85°; unzersetzt flüchtig; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (DÖBNER, *A.* **172**, 111).

4'-Brom-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Oxydieren von 4'-Brom-4-methyl-diphenyl (Bd. V, S. 597) mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* **51**, 88). Durch Oxydation von 1-Phenyl-4-[4-brom-phenyl]-benzol Bd. V, S. 696) mit CrO_3 und Eisessig (OLGIATI, *B.* **27**, 3394). — Nadeln. F: 193—194° (C., TH.). Sublimierbar (O.). Gibt bei Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge 4-Phenyl-benzoesäure (O.). — Ammoniumsalz. Rhombenförmige Täfelchen. Schwer löslich in Wasser (O.).

2.4'- oder 3.4'-Dibrom-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des bei 113—115° schmelzenden Dibrom-4-methyl-diphenyls (Bd. V, S. 597) mittels CrO_3 + Eisessig (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* **51**, 89; vgl. *Soc.* **47**, 589). — Nadelförmige Prismen. F: 202—204°. Sublimierbar. Mäßig löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

3.4'- oder 2.4'-Dibrom-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des bei 148—150° schmelzenden Dibrom-4-methyl-diphenyls (Bd. V, S. 597) mittels CrO_3 + Eisessig (C., TH., *Soc.* **51**, 89; vgl. *Soc.* **47**, 589). — F: 231° bis 232°. Sublimierbar.

2.4'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. Diphenyl-carbonsäure-(4) mit 10 Tln. rauchender Salpetersäure (STRASSER, SCHULTZ, *A.* **210**, 192). — Nadeln (aus Alkohol). F: 252°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Eisessig. — Bariumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man löst 2.4'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) in Methylalkohol und leitet HCl ein (ST., SCH., *A.* **210**, 192). — Flache Nadeln. F: 156°.

4. ***β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthaldehyd mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (LUGLI, *G.* **11**, 394; BRANDIS, *B.* **22**, 2153; ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 813). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 205° (R.), 205—207° (L.), 211—212° (B.). Destilliert unzersetzt (R.). 1 Tl. löst sich in ca. 7000 Tln. siedendem Wasser (B.); äußerst leicht löslich in Äther (L.). — Wird von $KMnO_4$ zu α-Naphthaldehyd oxydiert (B.). Wird von Natriumamalgam zu β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure reduziert (B.). Addiert in Chloroformlösung Brom unter Bildung von α.β-Dibrom-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure (B.). Bromwasserstoff-Eisessig erzeugt in der Hitze β-Brom-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure (B.). — $AgC_{13}H_9O_2$. Niederschlag (L.).

5. ***β-[Naphthyl-(2)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei 3-tägigem Erhitzen von 1 Tl. β-Naphthaldehyd mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. entwässertem Natriumacetat auf 180° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 815). Aus β-Naphthaldehyd und Malonsäure bei Gegenwart von NH_3 oder Anilin (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 277). — Nadeln. F: 196° (R.), 203° (M.-W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (M.-W.). — Reduktion mit Natriumamalgam liefert β-[Naphthyl-(2)]-propionsäure (M.-W.).

6. ***Acenaphthen-carbonsäure-(5)***[1], ***Acenaphthoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] 4 [1915], 53. — *B.* Das Amid entsteht bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) und Acenaphthen in Schwefelkohlenstoff (GATTERMANN, HARRIS, *A.* **244**, 58) oder beim Einleiten von Cyansäuredämpfen und Chlorwasserstoff in ein erwärmtes Gemisch aus Acenaphthen und $AlCl_3$ (G., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1198); man verseift das Amid mit alkoh. Kalilauge (G., H.). — Nadeln. F: 217° (G., H.).

$H_2C—CH_2$ / CO_2H

Amid $C_{13}H_{11}ON = C_{12}H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blätter. F: 198° (G., H., *A.* **244**, 58).

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***Diphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von 1 Tl. Phenylbromessigsäure $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ und 2 Tln. Benzol mit Zinkstaub; die hierbei erhaltene Säure wird zunächst an Baryt gebunden, dann in den Äthylester übergeführt und dieser verseift (SYMONS, ZINCKE, *A.* **171**, 122). Aus Phenylbromessigsäure und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von Diphenylbrommethan (Bd. V, S. 592) mit Mercuricyanid auf 165°; man verseift es mit alkoh. Kalilauge (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **33**, 590). Diphenylessigsäure entsteht in geringer Menge durch Einw. von Benzhydrolnatrium (Bd. VI, S. 679) auf Ameisensäure-benzhydrylester (Bd. VI, S. 680) bei 300—310° (BACON, *Am.* **33**, 88). Bildet sich bei Behandlung von Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in äther. Lösung mit Wasser (STAUDINGER, *B.* **38**, 1737; *A.* **356**, 76). Entsteht durch Erhitzen von β.β-Dichlor-α.α-diphenyl-äthylen (Bd. V, S. 639) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 81). Man kocht 1 Stde. lang 50 g Benzilsäure $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO_2H$ mit 200 g Eisessig, 12—13 g Jodwasserstoffsäure und 12—13 g rotem Phosphor (KLINGEMANN, *A.* **275**, 84; vgl. JENA, *A.* **155**, 84; ZINSSER, *B.* **24**, 3556). Neben Benzophenon und CO_2 aus Benzilsäure durch Erhitzen auf 180—200° (NEF, *A.* **298**, 242). Durch Destillation von Diphenylglycidsäure $(C_6H_5)_2C\underset{O}{—}CH \cdot CO_2H$ unter gleichzeitiger Entwicklung von CO (POINTET, *C. r.* **148**, 418). — Nadeln (aus Wasser), Blätter (aus Alkohol). F: 144—145° (DUNLAP, *Am.* **19**, 645), 145—146° (SY., Z.), 146° (J.; N.), 148° (FRIE., BAL.), 148—149° (EI.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Äther, Alkohol (J.) und Chloroform (SY., Z.). — Beim Destillieren des Bariumsalzes entsteht Tetraphenyl-allen (Bd. V, S. 749), neben Diphenylmethan, einem bei 121° schmelzenden Kohlenwasserstoff und anderen Produkten (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **39**, 1024, 1032). Wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder durch CrO_3 in Eisessig zu Benzophenon oxydiert (J.; SY., Z.; FRIE., BAL.). Brom, über erhitzte Diphenylessigsäure geleitet, erzeugt Diphenylbromessigsäure (S. 675) (SY., Z.). Diphenylessigsäure gibt mit rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur unter CO-Entwicklung Benzhydrol und Dibenzhydryläther (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1666). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol und HCl: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 478; GYR, *B.* **41**, 4312. — $AgC_{14}H_{11}O_2$. Krystallinisch. Löslich in viel heißem Wasser (SY., Z.). — $AgC_{14}H_{11}O_2 + 2H_2O$. Nadeln (J.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In heißem Wasser kaum löslicher als in kaltem (SY., Z.). — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. F: oberhalb 300° (J.). Leicht löslich in Wasser (J.). Löst sich leicht in heißem Alkohol und krystallisiert aus der Lösung in monoklinen Krystallen, die 2 Mol. Alkohol enthalten, an der Luft aber rasch verwittern (SY., Z.). — $Zn(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter heißem Wasser (SY., Z.).

Methylester $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Diphenylessigsäure und Methyljodid (RATTNER, *B.* **21**, 1317). Aus Diphenylessigsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (R.; HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 2782). Durch Erwärmen von Phenylbenzoyldiazomethan $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3572) in Methylalkohol (SCHROETER, *B.* **42**, 3361). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 58,5° (SCH.), 59—60° (R.), 60° (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 81). Geschwindigkeit der Verseifung durch $n/_{10}$ methylalkoholische Kalilauge bei 25°: GYR, *B.* **41**, 4318.

Äthylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylessigsäure und Äthylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* **233**, 348). Durch Erwärmen von Phenylbenzoyldiazomethan mit Äthylalkohol (SCHROETER, *B.* **42**, 3362). Aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in äther. Lösung und Alkohol (STAUDINGER, *B.* **38**, 1737). Beim Einleiten von nicht ganz trocknem HCl in die $ZnCl_2$ enthaltende äther. Lösung von Diphenylketen (ST., *B.* **38**, 1737; *A.* **356**, 79). — Säulen (aus Alkohol). F: 57—58° (SYMONS, ZINCKE, *A.* **171**, 129; FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 81), 58—58,5° (ST.). Kp_{15}: 178° (ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2 (SY., Z.).

---

[1]) Bezifferung des Acenaphthens s. Bd. V, S. 586.

[l-Menthyl]-ester $C_{24}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Diphenylessigsäurechlorid und l-Menthol in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **369**, 315, 335). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 52—53°. $[\alpha]_D^{20}$: —66,70° (in Benzol; p = 10,0).

Phenylester $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenol und Diphenylketenlösung in Gegenwart von Chinolin (STAUDINGER, *A.* **356**, 89 Anm.). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 65,5—66,5°.

Benzoesäure-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{21}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylketen in Äther oder Petroläther durch Benzoesäure (STAUDINGER, *A.* **356**, 79). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 91,5—92°. Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther. — Gibt mit Alkohol Benzoesäure-äthylester, Diphenylessigsäure-äthylester und Benzoesäure. Gibt mit Anilin Benzoesäure und Diphenylessigsäure neben den Aniliden dieser Säuren. Liefert mit Phenylhydrazin Diphenylessigsäurephenylhydrazid (Syst. No. 2017) und Benzoesäure.

Diphenylessigsäure-anhydrid $C_{28}H_{22}O_3 = [(C_6H_5)_2CH\cdot CO]_2O$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Diphenylketen in Benzol oder in Petroläther mit Wasser (STAUDINGER, *B.* **38**, 1738; *A.* **356**, 76). Aus Diphenylessigsäure und Diphenylketen in Äther oder Petroläther (ST., *A.* **356**, 79). — Nadeln (aus Äther). F: 98°. Kp_{15}: 220—225°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in kaltem Äther und Ligroin.

Diphenylessigsäure-chlorid, Diphenylacetylchlorid $C_{14}H_{11}OCl = (C_6H_5)_2CH\cdot COCl$. *B.* Aus Diphenylessigsäure mit PCl_5 (KLINGEMANN, *A.* **275**, 84) oder mit PCl_5 und $POCl_3$ (BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* **41**, 690). Beim Leiten von gut getrocknetem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Diphenylketen in Benzol oder in Petroläther (STAUDINGER, *B.* **38**, 1737; *A.* **356**, 79). — Rhombenförmige Täfelchen (aus Ligroin). F: 56—57° (B., L.), 55° (ST.). Kp_{16}: 170—171°; Kp_{17}: 175—176° (ST.). — Spaltet bei 200—255° CO und HCl ab (B., L.).

Diphenylessigsäure-amid, Diphenylacetamid $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man stellt durch Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung von Diphenylessigsäure ihr Ammoniumsalz dar und erhitzt es im geschlossenen Rohr auf 230° (NEURE, *A.* **250**, 141). Aus Diphenylessigsäure-chlorid durch Einleiten von NH_3 (KLINGEMANN, *A.* **275**, 85). Bei 2-stdg. Kochen von 2 g Diphenylessigsäure-nitril mit 6 g KOH und 100 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* **233**, 347). Aus Diphenylketen in Äther durch Einleiten von NH_3 (STAUDINGER, *B.* **38**, 1737). Aus Diphenylweinsäure-dinitril (Benzilbishydrocyanid) beim Stehen mit konz. Schwefelsäure (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 685). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165° bis 166° (A., R.), 167,5—168° (J., KN.).

Diphenylessigsäure-nitril, Diphenylacetonitril, Diphenyl-cyan-methan, α-Cyan-diphenylmethan $C_{14}H_{11}N = (C_6H_5)_2CH\cdot CN$. *B.* Aus Diphenylessigsäure und Bleirhodanid bei 190° (FREUND, IMMERWAHR, *B.* **23**, 2845). Aus dem Diphenylacetamid und PCl_5 in $POCl_3$ (NEURE, *A.* **250**, 142). Durch Destillation des Diphenylacetamids mit Schwefelphosphor (ZINSSER, *B.* **24**, 3556). Aus Diphenylbrommethan und Mercuricyanid bei 165° (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* **233**, 349; vgl. FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **33**, 590). Beim Behandeln der Verbindung $C_{14}H_{10}O_4N_2$ (Bd. V, S. 605) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure, neben etwas Tetraphenylbernsteinsäure-dinitril (AN., R.; vgl. AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 1229). Bei 5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Mandelsäurenitril und 2 Tln. Benzol mit 1 Tl. P_2O_5 auf dem Wasserbade (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1615). — Prismen (aus Äther). F: 71—72° (AN., R.), 72° (MI., JE.), 72—73° (FREU., IM.), 75—76° (N.). Kp_{12}: 181—184° (AN., R.); Kp_{45}: ca. 200° (MI., JE.). Ziemlich schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther (AN., R.) und in heißem verd. Alkohol (N.). — Liefert mit Natrium und Alkohol Diphenylmethan und β.β-Diphenyläthylamin (Syst. No. 1734) (FREU., IM.). Wird von Jod in Gegenwart von Natriumäthylat (AU., V. M.) oder von Isoamylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat (V. M., *B.* **21**, 1293; N.; AU., V. M.) in Tetraphenylbernsteinsäure-dinitril (Syst. No. 1001) umgewandelt. Liefert mit Benzylchlorid und Natriumäthylat α.α.β-Triphenyl-propionsäure-nitril (S. 715) (N.).

α-Chlor-diphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenylchloressigsäure $C_{14}H_{11}O_2Cl = (C_6H_5)_2CCl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 20 g Benzilsäure mit 20 ccm $POCl_3$, bis die Lösung sich rot zu färben beginnt (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **36**, 145). — Tafeln (aus Benzol-Ligroin). F: 118—119° (Zers.). Leicht löslich außer in Ligroin. — Liefert mit Benzol + $AlCl_3$ Triphenylessigsäure.

Äthylester $C_{16}H_{15}O_2Cl = (C_6H_5)_2CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid (S. 675) und Alkohol (BICKEL, *B.* **22**, 1537). Durch Einw. von PCl_5 auf Benzilsäureäthylester (BI.). Aus Benzilsäure mit Alkohol + HCl (KLINGER, STANDKE, *B.* **22**, 1213; KL., *A.* **389**, 262). — Tafeln (aus Chloroform). Triklin pinakoidal (BUSZ, *Z. Kr.* **19**, 27; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 118). F: 43—44° (BI.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (BI.). — Beim Erhitzen mit Silberpulver auf 120—130° entsteht Tetraphenylbernsteinsäure-diäthylester (BI.). Gibt beim Erhitzen mit Mercuricyanid auf 120—130° Diphenylmalonsäure-äthylester-nitril (BI.). Liefert mit Anilin Anilino-diphenyl-essigsäure-äthylester (Syst. No. 1907) (KL., ST.).

Chlorid $C_{14}H_{10}OCl_2 = (C_6H_5)_2CCl\cdot COCl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzilsäure und 2 Mol.-Gew. PCl_5 bei 120—130° (BICKEL, *B.* **22**, 1538). — Krystalle (aus Ligroin). F: 50° (BICK.). — Spaltet bei 200—280° CO, sowie fast die Hälfte des Chlors als HCl ab (BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* **41**, 690). Liefert beim Erwärmen mit Zinkspänen in Äther Diphenylketen (STAUDINGER, *B.* **38**, 1735). Mit Alkohol entsteht in der Kälte Diphenylchloressigsäure-äthylester und beim Erwärmen Benzilsäureäthylester (BICK.).

Amid $C_{14}H_{12}ONCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diphenylchloressigsäure-chlorid in Äther durch NH_3 (BICKEL, *B.* **22**, 1539; STEINKOPF, *B.* **41**, 3593). — Krystalle (aus Toluol). F: 115° (B.), 111—113° (ST.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin (ST.). — Gibt mit PCl_5 bei 60—80° eine gelbe Flüssigkeit, die durch Einw. von feuchter Luft in N-[Diphenylchloracetyl]-phosphamidsäure-dichlorid (s. u.) übergeht (ST.).

N-[Diphenylchloracetyl]-phosphamidsäure-dimethylester („Diphenylchloracetamid-phosphorigsäuredimethylester") $C_{16}H_{17}O_4NClP = (C_6H_5)_2CCl\cdot CO\cdot NH\cdot PO(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Methylalkohol auf das Produkt, das man aus Diphenylchloressigsäure-amid und PCl_5 bei 60—80° erhält (s. o.) (ST., *B.* **41**, 3594). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 104—106°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in CS_2, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin. Leicht löslich in verd. Alkalien.

N-[Diphenylchloracetyl]-phosphamidsäure-dichlorid („Diphenylchloracetamid-phosphorigsäuredichlorid") $C_{14}H_{11}O_2NCl_3P = (C_6H_5)_2CCl\cdot CO\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Beim Einleiten von feuchter Luft in eine Ligroinlösung des Produktes, das man bei der Einw. von PCl_5 auf Diphenylchloressigsäure-amid bei 60—80° erhält (s. o.) (ST., *B.* **41**, 3593). — Krystalle (aus Ligroin + CS_2). F: 122—123°.

α-Brom-diphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenylbromessigsäure $C_{14}H_{11}O_2Br = (C_6H_5)_2CBr\cdot CO_2H$. *B.* Man leitet Bromdampf bei ca. 145—150° über Diphenylessigsäure (SYMONS, ZINCKE, *A.* **171**, 131). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr und Benzilsäure.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylmethan-α-carbonsäure-methylester, Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-essigsäure-methylester, 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylessigsäure-methylester $C_{15}H_{10}O_{10}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3]_2CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-phenyl]-essigsäure-methylester, Natriumäthylat und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in Alkohol (BORSCHE, *B.* **42**, 1315). — Blätter (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 159°. Unlöslich in Methylalkohol, ziemlich leicht löslich in Chloroform.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylmethan-α-carbonsäure-äthylester, Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-essigsäure-äthylester, 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{12}O_{10}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3]_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-phenyl]-essigsäure-äthylester, Natriumäthylat und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in Alkohol (v. RICHTER, *B.* **21**, 2476). Aus Natriumacetessigester und überschüssigem (v. R., *B.* **21**, 2471) 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (HECKMANN, *A.* **220**, 137; vgl. WERNER, *B.* **39**, 1290). Man stellt aus [2.4-Dinitro-phenyl]-malonsäure-diäthylester und Natronlauge dessen Natriumverbindung dar und läßt auf sie 4-Brom-1.3-dinitro-benzol einwirken (v. R., *B.* **21**, 2472; vgl. W.). Man trägt Diphenylessigsäure-äthylester bei —18° in rauchende Salpetersäure (D: 1,52) ein und versetzt die Lösung ohne weitere Kühlung mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) (W.). — Fast farblose Blättchen (aus heißem Alkohol). Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 150,5° (Zers.) (H.), 153—154° (v. R., *B.* **21**, 2470), 154° (W.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Petroläther, schwer löslich in Äther, CS_2 und in kaltem Benzol, leicht in siedendem Benzol und $CHCl_3$ (H.). Unlöslich in Soda, löslich in Alkalilaugen mit dunkelblauer Farbe; wird aus der alkal. Lösung durch CO_2 gefällt (H.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. alkoh. Kali in NH_3, salpetrige Säure und die Säure $C_{48}H_{32}O_{19}N_8$ (s. α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigester (Syst. No. 1291) (H., *A.* **220**, 14). Entwickelt mit konz. Schwefelsäure erst bei ca. 200° CO und SO_2 (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1666). Liefert mit 1 Mol. Naphthalin sowie mit 1 Mol. Anilin Additionsprodukte (W.).

$NaC_{16}H_{11}O_{10}N_4$. *B.* Man löst Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-essigsäure-äthylester in Wasser unter Zusatz von Natronlauge und fügt überschüssige Natronlauge zu (v. R., *B.* **21**, 2474). Metallglänzende goldschimmernde Blättchen. Verpufft bei ca. 80°. Sehr hygroskopisch. Absorbiert rasch CO_2. Die Lösung in Wasser oder Alkohol ist intensiv dunkelblau, wird aber durch das Kohlendioxyd der Luft rasch entfärbt, unter Bildung des natriumfreien Esters. Schwer löslich in verd. Natronlauge. — $KC_{16}H_{11}O_{10}N_4$ (?). *B.* Durch Schütteln von alkoh. Kali mit überschüssigem Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-essigsäure-äthylester, gelöst in Benzol (H.; vgl. v. R., *B.* **21**, 2473). Goldglänzende Blättchen. Löst sich in Wasser mit blauer Farbe.

Verbindung von Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-essigsäure-äthylester mit Naphthalin $2C_{16}H_{12}O_{10}N_4 + C_{10}H_8$. Nadeln (aus Benzol). F: 156° (WERNER, *B.* **39**, 1292).

2. ***Diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 8—10-tägigem Behandeln von 2-Benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1299) mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* **1875**, 598; R., ZINCKE, *B.* **9**, 631). Aus dem Nitril (s. u.) durch 4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170—180° (CASSIRER, *B.* **25**, 3022) oder durch mehrtägiges Kochen mit alkoh. Alkalilauge (O. FISCHER, H. SCHMIDT, *B.* **27**, 2789). — *Darst.* Durch 6-stdg. Kochen (im CO_2-Strome) von 5 g 3-Phenyl-phthalid (Syst. No. 2467) mit 6,5 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°), 0,5 g gelbem Phosphor und 2 ccm Wasser (ULLMANN, *A.* **291**, 24). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114° (unkorr.) (R.), 117° (C.). Sublimiert in Nadeln (R.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol (R.). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Anthranol (Bd. VII, S. 473) (O. F., H. SCH.). — $AgC_{14}H_{11}O_2$. Nadeln (H. MEYER, *M.* **25**, 1185). Fast unlöslich in Wasser (R.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Flockiges Pulver (aus heißem Wasser) (R.; R., Z.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln (aus heißem verd. Alkohol) (R., Z.). — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (R.; R., Z.).

Methylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Benzyl-benzoesäure und CH_3I (ROTERING, *J.* **1875**, 598; H. MEYER, *M.* **25**, 1185). Aus dem mittels Thionylchlorids dargestellten Chlorid der 2-Benzyl-benzoesäure und Methylalkohol (H. M.). — Farblose Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Äther (R.; R., ZINCKE, *B.* **9**, 633). — Wird durch Natriumchromat und Essigsäure zum Dilacton

$C_6H_4<\overset{C(C_6H_5)}{\underset{CO}{}}>O \quad O<\overset{C(C_6H_5)}{\underset{CO}{}}>C_6H_4$ (Syst. No. 2776) oxydiert (M.).

Amid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt eine bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigte Mischung von 5 g des Nitrils (s. u.) mit 30 ccm ca. 75%iger Essigsäure 12 Stdn. auf 100° (CASSIRER, *B.* **25**, 3022). Aus dem Nitril durch 12—14-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge (O. FISCHER, H. SCHMIDT, *B.* **27**, 2789). — Blätter oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163° (C.), 162° (O. F., H. SCH.).

Nitril, 2-Cyan-diphenylmethan $C_{14}H_{11}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Kochen einer mit 10 g $AlCl_3$ versetzten Lösung von 10 g o-Cyan-benzylchlorid in 50 ccm Benzol (CASSIRER, *B.* **25**, 3021). Aus 2-Amino-diphenylmethan durch Diazotieren und Eintragen der Reaktionslösung in eine 90° heiße wäßr. Lösung von KCN und $CuSO_4$ (O. FISCHER, H. SCHMIDT, *B.* **27**, 2788). — Krystallmasse. F: 19° (C.). Kp: 313—314° (C.). Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (C.). Gibt in neutraler Lösung mit Magnesium-Kupfer-Paar oder mit DEVARDAscher Kupfer-Aluminium-Zink-Legierung 2-[Amino-methyl]-diphenylmethan (BRUNNER, RAPIN, *C.* **1908** II, 677). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entstehen Anthranol und Anthrachinon (C.).

3.4.5.6-Tetrachlor-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzyl-benzoesäure $C_{14}H_8O_2Cl_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 180—190° (KIRCHER, *A.* **238**, 343). — Haarförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156—157°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — $NaC_{14}H_7O_2Cl_4 + 4H_2O$. Haarförmige Nädelchen. — $AgC_{14}H_7O_2Cl_4$. Nädelchen.

3.4.5.6.α.α-Hexachlor-diphenylmethan-carbonsäure-(2)-chlorid, 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[α.α-dichlor-benzyl]-benzoylchlorid $C_{14}H_5OCl_7 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot C_6Cl_4\cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure mit PCl_5 im Druckrohr auf 140—150°, neben 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure-chlorid (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 184). — Weiße Warzen. F: 143—144°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, unlöslich in Alkohol.

x-Nitro-diphenylmethan-carbonsäure-(2)-nitril, x-Nitro-2-cyan-diphenylmethan $C_{14}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{13}H_{10}\cdot CN$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2 g 2-Cyan-diphenylmethan (s. o.) in 5 ccm gekühlte rauchende Salpetersäure (CASSIRER, *B.* **25**, 3022). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

2-Benzyl-thiobenzoesäure-amid, 2-Benzyl-thiobenzamid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(SH){:}NH$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen einer mit H_2S gesättigten Lösung von 3 g 2-Cyan-diphenylmethan in 15 ccm alkoh. Ammoniak auf 100° (CASSIRER, *B.* **25**, 3024). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153°.

3. ***Diphenylmethan-carbonsäure-(3), 3-Benzyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von α-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) im zugeschmolzenen Rohr auf 170° (SENFF, *A.* **220**, 244). Entsteht auch aus 3-Brommethyl-benzoesäure (darstellbar aus m-Toluylsäure und Bromdampf bei 160—170°) und Benzol mit $AlCl_3$ (S.). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus heißem verd. Alkohol). F: 107—108°. Sublimierbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — Wird durch Chromsäuregemisch glatt zu 3-Benzoyl-benzoesäure oxydiert. — $AgC_{14}H_{11}O_2$. Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). Schwer löslich

in heißem Wasser oder Alkohol. — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Federartige Krystalle (aus heißem Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. ***Diphenylmethan-carbonsäure-(4), 4-Benzyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von α-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(4) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) im geschlossenen Rohr bei 160° (ZINCKE, *A.* **161**, 105) oder bei der Reduktion von 4-Benzoyl-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160—170° (GRAEBE, *B.* **8**, 1054) oder bei der Reduktion einer dieser beiden Säuren mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* **1875**, 599). Entsteht auch in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von 4-Benzyl-toluol mit verd. Salpetersäure (Z., *A.* **161**, 98, 106). Durch Verseifung des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (MOSES, *B.* **33**, 2627). — Nadeln (aus Wasser); Blättchen oder Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 154° bis 155° (unkorr.) (Z.), 157° (R.), 157—158° (M.). Sublimiert in breiten Nadeln (Z.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (Z.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 4-Benzoyl-benzoesäure (Z.). — $AgC_{14}H_{11}O_2$. Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (Z.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2 + C_{14}H_{12}O_2$. *B.* Scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Calciumsalzes ab (R.). Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 150°). Undeutlich krystallinisch. In Wasser leichter löslich als $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (Z.). — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 120°). Körner oder Krusten. Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwieriger in verd. Alkohol (Z.). — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (R.).

Nitril, 4-Cyan-diphenylmethan $C_{14}H_{11}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Zufließenlassen einer Lösung von 7 g p-Cyan-benzylchlorid in 50 ccm Benzol zu mit etwas CS_2 überschichtetem $AlCl_3$ (10 g), mehrtägiges Stehenlassen der Flüssigkeit und 4-stdg. Erwärmen auf 60° (MOSES, *B.* **33**, 2627). — Prismen (aus wenig Alkohol). F: 50—51° (M.). — Zur Reduktion in neutraler Lösung mit Magnesium-Kupfer-Paar oder mit DEVARDAscher Kupfer-Aluminium-Zink-Legierung vgl. BRUNNER, RAPIN, *C.* **1908 II**, 677.

5. ***4'-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(2), 2-p-Tolyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von o.p-Ditolyl (Bd. V, S. 609) mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* **32**, 655). — F: 176° bezw. 179—180° (C., *Soc.* **37**, 707). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol (C., *Soc.* **32**, 655). — $AgC_{14}H_{11}O_2$. Flockiger Niederschlag (C., *Soc.* **32**, 655).

6. ***3'-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(3), 3-m-Tolyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus m.m-Ditolyl und verd. Salpetersäure (PERRIER, *Bl.* [3] **7**, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Äther und Chloroform. — $AgC_{14}H_{11}O_2$.

7. ***4'-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(4), 4-p-Tolyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p.p-Ditolyl mit CrO_3 und Eisessig (DÖBNER, *B.* **9**, 272; CARNELLEY, *Soc.* **32**, 654). — F: 243—244° (C.). Schwer löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, leichter in Äther (C.). — $AgC_{14}H_{11}O_2$. Amorphes Pulver. Löslich in Wasser (C.).

2.2'-Dinitro-4'-methyl-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{14}H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') bei der Oxydation von 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyl mittels $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (v. JAKUBOWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **42**, 648). — Nadeln. F: 235,5—236°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester, Essigsäure, schwerer in Äther, sehr wenig in Chloroform, Ligroin, CS_2; unlöslich in Wasser. Krystallisiert aus Essigester in essigesterhaltigen Krystallen, die bei 150° schmelzen. Die frisch umkrystallisierte Säure färbt sich im Sonnenlicht braun; diese Lichtempfindlichkeit verliert die Säure durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150°. — Ammoniumsalz. Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton. — Silbersalz. Graue Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_{14}H_9O_6N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbe Kryställchen. Löslich in Wasser.

8. ***α-[Naphthyl-(1)]-α-propylen-β-carbonsäure, β-[Naphthyl-(1)]-methacrylsäure, α-Methyl-β-[naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben 1-Propenyl-naphthalin (Bd. V, S. 598) durch Erhitzen von α-Naphthaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 813). — Nadeln (aus Benzol). F: 151°.

3. Carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***Dibenzyl-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-äthan-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-propionsäure, Phenyl-benzyl-essigsäure, α-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Phenyl-zimtsäure in warmer wäßr. Suspension mit Natriumamalgam (OGLIALORO, *G.* **8**, 433; *J.* **1878**, 821). Beim Erhitzen von Phenyl-benzyl-malonsäure (WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **28**, 818). Neben wenig Phenyl-benzyl-malonsäure beim Verseifen von Phenyl-benzyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Natronlauge (WI., G.). Der Äthylester entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam; man verseift ihn durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (WURTZ, *C. r.* **70**, 351; *A. Spl.* **8**, 51). Das Nitril entsteht durch Erhitzen von Benzylcyanid mit je 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und festem Natriumhydroxyd; man verseift es durch 3-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. rauchender Salzsäure auf 130° im geschlossenen Rohr (JANSSEN, *A.* **250**, 129, 133; vgl. MEYER, *B.* **21**, 1308). — α-Phenyl-hydrozimtsäure läßt sich je nach den Bedingungen der Krystallisation in drei Formen gewinnen: als Prismen (aus Chloroform), F: 88—89°, D: 1,1481; als Täfelchen (aus Chloroform), F: 95—96°, D: 1,1495; als strahlig krystallinische Masse (aus dem Schmelzfluß), F: 82°, D: 1,1430; im chemischen Verhalten zeigen die drei Formen keine Unterschiede (v. MILLER, ROHDE, *B.* **25**, 2018). α-Phenyl-hydrozimtsäure siedet bei 330—340° (MEYER, *B.* **21**, 1312). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Äther (WU.). — Beim Erhitzen des Calciumsalzes mit CaO entstehen Stilben und Dibenzyl (WU.). Durch Lösen in konz. Schwefelsäure bei 140° und Fällen mit Eis erhält man 2-Phenyl-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 484) (v. MI., R., *B.* **25**, 2096). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **95**, 319. — $AgC_{15}H_{13}O_2$. Unlöslich (WU.; ME.). — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (ME.). — $Ba(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ME.). — $Zn(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Krystalle. Löslich in Alkohol, leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser (ME.). — $Pb(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Dicker Niederschlag. F: 146° (WU.).

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol + HCl (MEYER, *B.* **21**, 1313). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 34°.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + HCl (MEYER, *B.* **21**, 1313). Eine weitere Bildung s. im Artikel α-Phenyl-hydrozimtsäure. — Flüssig. Kp: 325°.

Propylester $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Propylalkohol + HCl (MEYER, *B.* **21**, 1314). — Flüssig. Kp: 338—339°.

[l-Menthyl]-ester $C_{25}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus dem Chlorid der α-Phenyl-hydrozimtsäure mit l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **369**, 315, 327). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 67—68°. $[\alpha]_D^{20}$: —86,04° (in Benzol; p = 9,96).

Amid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben der Säure bei $1^1/_2$-tägigem Kochen des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (MEYER, *B.* **21**, 1314). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Nitril, α.β-Diphenyl-propionitril, α-Cyan-dibenzyl $C_{15}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* s. o. bei α-Phenyl-hydrozimtsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58°; Kp: 335°; leicht löslich in Äther (M., *B.* **21**, 1308; vgl. JANSSEN, *A.* **250**, 129).

α.β-Dichlor-α.β-diphenyl-propionitril, α.α'-Dichlor-α-cyan-dibenzyl $C_{15}H_{11}NCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Stehen einer mit Chlor gesättigten Lösung von α-Phenyl-zimtsäure-nitril in CS_2 (FROST, *A.* **250**, 158). — Nadeln. F: 167—168°.

β-Brom-α.β-diphenyl-propionsäure $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Phenyl-zimtsäure mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 125° (MÜLLER, *B.* **26**, 661). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoh. Kali in Stilben, HBr und CO_2.

α.β-Dibrom-α.β-diphenyl-propionsäure-methylester, α-Phenyl-zimtsäure-methylester-dibromid $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer schwachsiedenden Lösung von Brom in Chloroform mit der Lösung von α-Phenyl-zimtsäure-methylester in Chloroform (MÜLLER, *B.* **26**, 662; vgl. CABELLA, *G.* **14**, 115). — Tafeln (aus Chloroform mit Äther). F: 111°; leicht löslich in Chloroform, sonst schwer löslich (M.). — Beim Erwärmen mit alkoh. Kali entsteht zunächst β-Brom-α-phenyl-zimtsäure-methylester, dann α-Phenyl-zimtsäure (M.).

α.β-Dibrom-α.β-diphenyl-propionitril, α.α'-Dibrom-α-cyan-dibenzyl $C_{15}H_{11}NBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Brom auf α-Phenyl-zimtsäure-nitril in wenig CCl_4 (BAUER, MOSER, *B.* **40**, 921) oder in CS_2 (FROST, *A.* **250**, 158). — Krystalle

(aus Äther). F: 149—150° (SMITH, *Am.* **22**, 255), 138° (B., M.), 129—130° (F.). — Spaltet bei längerem Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt sowie bei längerem Stehen seiner Lösung in CCl_4 oder beim Kochen seiner alkoh. Lösung Brom ab (B., M.).

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[3-nitro-phenyl]-propionitril, α.α'-Dibrom-3'-nitro-α-cyan-dibenzyl $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus dem Nitril der 3-Nitro-α-phenyl-zimtsäure und Brom (FROST, *A.* **250**, 160). — Strohgelbes Krystallpulver. F: 127—128° (Zers.).

α.β-Bis-[2-nitro-phenyl]-propionsäure $C_{15}H_{12}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch 1½-stdg. Kochen von 15 g des Nitrils (s. u.) mit einem Gemisch von 45 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) und 45 ccm Eisessig (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3019). — Kurze Nadeln oder rhomboederähnliche Krystalle (aus Eisessig). F: 170°. Löslich in warmem Alkohol. — Wird von $FeSO_4 + NH_3$ in Chinindolin (Syst. No. 3489) übergeführt.

α.β-Bis-[2-nitro-phenyl]-propionitril, 2.2'-Dinitro-α-cyan-dibenzyl $C_{15}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-benzylchlorid mit alkoh. KCN neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **19**, 2635). Aus äquimolekularen Mengen 2-Nitro-benzylchlorid und 2-Nitro-benzylcyanid beim Kochen mit alkoh. KCN (B.). — *Darst.* Man löst 10,7 g KCN in 260 ccm siedendem Methylalkohol, fügt 26 g 2-Nitro-benzylchlorid hinzu und läßt ¾ Stdn. kochen; dann destilliert man den Alkohol möglichst rasch ab, löst aus dem Kolbeninhalt das KCl durch heißes Wasser heraus und krystallisiert das zurückbleibende braune, bald erstarrende Produkt aus 20 ccm Eisessig + 5 ccm Alkohol um (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3018). — Kurze Prismen (aus Alkohol). F: 110,5° (B.). Nur spurenweise löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Äther (B.). — Wird von alkoh. Schwefelammonium beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr in Chinindolin (Syst. No. 3489) übergeführt (G., E.). Sehr beständig gegen siedende konz. Salzsäure (B.). Beim Kochen mit HBr in Eisessig erhält man α.β-Bis-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (G., E.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Alkali die Verbindung $C_{15}H_9O_3N_3$ (s. u.) (B.). Beim Kochen mit 2 Nitro-benzylchlorid, Alkohol und etwas K_2CO_3 entsteht die Verbindung $C_{22}H_{14}O_5N_4$ (s. u.) (B.).

Verbindung $C_{15}H_9O_3N_3$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 2.2'-Dinitro-α-cyan-dibenzyl mit etwas NaOH oder besser mit etwas K_2CO_3 (BAMBERGER, *B.* **19**, 2640). Entsteht auch in kleiner Menge beim Kochen von 2-Nitro-benzylchlorid mit alkoh. KCN (B.). — Schwefelgelbe Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 235° bis 238°.

Verbindung $C_{22}H_{14}O_5N_4$. *B.* Beim Kochen von 2.2'-Dinitro-α-cyan-dibenzyl mit 2-Nitro-benzylchlorid, Alkohol und etwas K_2CO_3 (BAMBERGER, *B.* **19**, 2641). Entsteht auch in geringer Menge beim Kochen von 2-Nitro-benzylchlorid mit alkoh. KCN (B.). — Schwefelgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 190,5°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig.

2. ***Dibenzyl-carbonsäure-(2), α-Phenyl-β-[2-carboxy-phenyl]-äthan, 2-β-Phenäthyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1299) mit 6 Tln. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und ½ Tl. rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 190° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1019). Aus Benzalphthalid $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}CH \cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2468) durch 1-stdg. Kochen mit ca. 5 bezw. 6 Tln. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1 Tl. rotem Phosphor unter Rückfluß (GABRIEL, *B.* **18**, 2444). Aus Isobenzalphthalid $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C \cdot C_6H_5\\ CO \cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 2468) durch 2½-stdg. Erhitzen mit 6 Tln. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1 Tl. rotem Phosphor auf 200° im geschlossenen Rohr (G., *B.* **18**, 2446). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 130—131,5° (G., *B.* **18**, 2444). Unlöslich in kaltem und heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol (G., M.). Schwache Säure (G., M.). — $AgC_{15}H_{13}O_2$. Unlöslich in kaltem Wasser; zersetzt sich bei vorsichtigem Erhitzen unter Bildung von Dibenzyl (G., M.).

α.α'-Dibrom-dibenzyl-carbonsäure-(2), [Stilben-carbonsäure-(2)]-dibromid $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Stilben-carbonsäure-(2) (S. 698) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (LEUPOLD, *B.* **34**, 2830). — Krystalle. F: 180° (Zers.). Beim Erhitzen mit Eisessig entsteht das Lacton $C_6H_4<\begin{matrix}CHBr \cdot CH \cdot C_6H_5\\ CO{-}{-}O\end{matrix}$ (Syst. No. 2467).

[Stilben-carbonsäure-(2)]-dinitrür $C_{15}H_{12}O_6N_2 = C_{15}H_{12}O_2(NO_2)_2$ s. bei Stilbencarbonsäure-(2) (S. 698).

3. ***Dibenzyl-carbonsäure-(4), α-Phenyl-β-[4-carboxy-phenyl]-äthan, 4-β-Phenäthyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

α.α'-Dibrom-2-nitro-4-cyan-dibenzyl, 2-Nitro-4-cyan-stilben-dibromid $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-4-cyan-stilben und Brom in Eisessig (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2294). — Nadeln (aus Benzollösung). Schmilzt zwischen 155° und 160° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther.

4. ***β.β-Diphenyl-äthan-α-carbonsäure, β.β-Diphenyl-propionsäure, Benzhydryl-essigsäure, β-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β.β-Diphenyl-isobernsteinsäure (Syst. No. 993) auf 175—180° (HENDERSON, *Soc.* **59**, 734). Neben anderen Produkten durch ca. 6-stdg. Erhitzen von Benzhydrylacetat mit Benzhydrol-natrium auf 300—310° im geschlossenen Rohr (BACON, *Am.* **33**, 86). Neben anderen Produkten durch Erwärmen von gewöhnlicher Zimtsäure (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **25**, 2124) oder von Allozimtsäure (L., HA., *B.* **25**, 960) mit Benzol und konz. Schwefelsäure. Aus Zimtsäure oder aus β-Brom-β-phenyl-propionsäure und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **5**, 662; *C.* **1908** II, 1100). Aus β.β-Diphenyl-propionsäure-anilid (Syst. No. 1615) durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (KOHLER, *Am.* **31**, 651). Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-äthylester; man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 43). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147° (Ko.), 149° (L., HA., *B.* **25**, 2125), 151° (HE.), 154—155° (korr.) (EI.), 155° (BA.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (BA.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser (HE.). — Wird von $KMnO_4$ in der Wärme zu Benzophenon oxydiert (L., HA., *B.* **25**, 2126). Beim Destillieren des Bariumsalzes bildet sich neben einem Gemisch öliger Zersetzungsprodukte Stilben (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **39**, 1024). — $NaC_{15}H_{13}O_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (HE.). — $AgC_{15}H_{13}O_2$. Unlöslich in Wasser, lichtbeständig (HE.; L., HA., *B.* **25**, 2126). — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Nadeln (aus Wasser) (L., HA., *B.* **25**, 960). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (HE.).

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-propionsäure, $CH_3\cdot OH$ und HCl (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 26). Aus Zimtsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid (K., H.). — Prismen (aus Äther oder Ligroin). F: 47°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Ligroin, mäßig in kaltem Ligroin.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der β.β-Diphenyl-propionsäure und C_2H_5I in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (HENDERSON, *Soc.* **59**, 735). Eine weitere Bildung s. im Artikel β.β-Diphenyl-propionsäure. — Nadeln (aus Äther). F: 63°; leicht löslich in Alkohol und Äther.

[l-Menthyl]-ester $C_{25}H_{32}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt β.β-Diphenylpropionsäure mittels PCl_3 in Benzol in das Chlorid über und setzt dieses mit l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin um (RUPE, *A.* **369**, 315, 328). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 40—41°. $[\alpha]_D^{20}$: —61,72° (in Benzol; p = 9,94).

Benzhydrylester $C_{28}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* β.β-Diphenyl-propionsaures Kalium wird im gleichen Gewicht der freien Säure gelöst und mit der berechneten Menge Diphenyl-brom-methan 5 Stdn. auf 150—160° erhitzt (BACON, *Am.* **33**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Wird durch alkoh. Kalilauge leicht verseift.

Amid $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-propionitril durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit alkoh. Kali (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 341). Aus β.β-Diphenyl-isobernsteinsäure-monoamid durch Erhitzen auf 150° (K., R.). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus Benzol). F: 127° (K., R.), 125—126° (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). Leicht löslich in Alkohol, Äther, sehr wenig in Wasser (K., R.). — Wird durch Kochen mit KOH nur langsam zur Säure verseift (K., R.).

Nitril, β.β-Diphenyl-propionitril $C_{15}H_{13}N = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von β.β-Diphenyl-isobernsteinsäure-mononitril auf 190° (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 340). — Prismen (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 100°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Brom-β.β-diphenyl-propionsäure $C_{15}H_{13}O_2Br = (C_6H_5)_2CH\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen ihres Äthylanilids (Syst. No. 1615) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 34). Bei der Einw. von KOH auf α-Brom-β.β-diphenyl-

isobernsteinsäureester (KOHLER, *Am.* **34**, 137). — Krystalle (aus Äther + Ligroin oder Chloroform + Ligroin). F: ca. 164° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (K., H.), sehr wenig in Wasser (K.). — Wird durch Wasser allmählich in CO_2, HBr und Stilben zerlegt (K.). Beim Kochen des Kaliumsalzes mit alkoh. Kalilauge entsteht β-Phenyl-zimtsäure (K., H.; K.). — $KC_{15}H_{12}O_2Br + 2H_2O$. Wird durch Wasser zersetzt in KBr, CO_2 und Stilben (K.).

5. ***a.a-Diphenyl-äthan-a-carbonsäure, a.a-Diphenyl-propionsäure, Methyl-diphenyl-essigsäure, a-Phenyl-hydratropasäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von a.a-Diphenyl-propionaldehyd mit Ag_2O (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 1243; *A. ch.* [8] **16**, 254). Beim Kochen von a-Methyl-a.a-diphenyl-aceton (Bd. VII, S. 455) mit Chromsäuregemisch (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **11**, 1993). Beim Eintragen von Benzol in ein bei —10° bereitetes Gemisch von 1 Vol. Brenztraubensäure und 10 Vol. konz. Schwefelsäure (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1595). Aus Atropasäure und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 173° (TH., Z.; TI., D.), 173—174° (EI.). Destilliert fast unzersetzt oberhalb 300° (BÖ.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Toluol, in heißem Alkohol und heißem Eisessig (TH., Z.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoesäure, CO_2 und Benzophenon (TH., Z.). Wird von konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd zersetzt (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 840). — $AgC_{15}H_{13}O_2$ (TH., Z.). — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Gleicht dem Bariumsalz (TH., Z.). — $Ba(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (TH., Z.).

6. ***4-Methyl-diphenylmethan-a-carbonsäure, Phenyl-p-tolyl-essigsäure, 4-Methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Phenylbromessigsäure $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO_2H$ und Toluol mit Zinkstaub (ZINCKE, TANISCH, *B.* **10**, 996). Durch 2—3-stdg. Kochen von 20 g Mandelsäure mit 100 ccm Toluol unter allmählichem Zusatz von 52 g $SnCl_4$ (GYR, *B.* **41**, 4321). Das Nitril entsteht durch Erwärmen von Mandelsäurenitril mit Toluol und $SnCl_4$ auf dem Wasserbad; man verseift es durch 6-stdg. Kochen mit konz. alkoh. Kalilauge (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1616). Durch Destillation von Phenyl-p-tolyl-glycidsäure (Syst. No. 2580) (POINTET, *C. r.* **148**, 419). — Blätter (aus Wasser), Tafeln (aus verdunstendem Alkohol oder CS_2). F: 115° (Z., T.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, CS_2, Chloroform, weniger leicht in Petroläther (Z., T.). Die Alkalisalze werden in wäßr. Lösung durch CO_2 zerlegt (Z., T.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Phenyl-p-tolyl-keton und dann 4-Benzoyl-benzoesäure (Z., T.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol und HCl: GYR, *B.* **41**, 4313. — $NaC_{15}H_{13}O_2 + 6H_2O$. Nadeln. Verwittert an der Luft (Z., T.). — $KC_{15}H_{13}O_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (Z., T.). — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Nädelchen (aus wäßr. Alkohol). Schwer löslich in heißem und kaltem Wasser (Z., T.).

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 34° (ZINCKE, TANISCH, *B.* **10**, 997).

Amid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 151° (Z., T., *B.* **10**, 997).

Nitril $C_{15}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid und PCl_5 (NEURE, *A.* **250**, 149). Eine weitere Bildung s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59° (N.), 61° (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1616). Kp_{40}: gegen 240° (M., J.). Leicht löslich in heißem verd. Alkohol und in Äther (N.).

7. ***4'-Methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-p-Tolubenzyl-benzoesäure, 2-p-Xylyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei etwa 8-stdg. gelindem Erwärmen einer Lösung von 2-p-Toluyl-benzoesäure (Syst. No. 1299) in 5 Tln. konz. wäßr. Ammoniak und 5 Tln. H_2O mit 2 Tln. Zinkstaub (GRESLY, *A.* **234**, 236); man fällt die filtrierte Lösung durch HCl, nimmt den Niederschlag in Sodalösung auf, dampft zur Trockne, zieht mit heißem Wasser aus und fällt wieder mit HCl (LIMPRICHT, *A.* **314**, 237). — Nadeln bezw. sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Wahrscheinlich triklin (DEECKE, *A.* **314**, 237). F: 133,5—134° (G.), 133° (L.). Bei 20 mm Druck unzersetzt destillierbar (L.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol (G.), Äther, Aceton und CS_2, weniger in CCl_4 (L.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht 3-p-Tolyl-phthalid (Syst. No. 2467), 2-[p-Toluyl]-benzoesäure oder Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') je nachdem die Menge des Permanganates einem, zwei oder mehr Atomen Sauerstoff entspricht (L.). Mit konz. Salpetersäure entsteht Nitro-p-tolyl-phthalid (Syst. No. 2467) und Trinitro-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 682); Salpeterschwefelsäure erzeugt neben dieser Säure Trinitro-p-tolyl-phthalid (Syst. No. 2467) (L.). Bei 12-stdg. Stehen der

Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 2-Methyl-anthranol-(9) (Bd. VII, S. 484) (L.). — $NaC_{15}H_{13}O_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Äther). F: 270°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heißem Äther (L.). — Silbersalz. Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (L.). — Bariumsalz. Wasserfreie Blättchen. Leicht löslich in Wasser (G.).

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure beim Erhitzen mit Methylalkohol und etwas Salzsäure (LIMPRICHT, *A.* **314**, 239). — Dreieckige Blättchen (aus Methylalkohol). F: 126°.

Chlorid $C_{15}H_{13}OCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit PCl_5 in CS_2 (L., *A.* **314**, 239). — Gelbes Öl. — Sehr zersetzlich. Beim Erhitzen im Vakuum auf 95° entsteht 2-Methyl-anthranol-(9) (Bd. VII, S. 484).

x.x.x-Trinitro-4′-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_8N_3 = CH_3\cdot C_{13}H_7(NO_2)_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf 4′-Methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), neben Nitro-p-tolyl-phthalid (LIMPRICHT, *A.* **314**, 246). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 213°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol. — $Ba(C_{15}H_{10}O_8N_3)_2$. Weiße Prismen (aus Wasser).

8. ***x′-Methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Amid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen einer bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 3 g des Nitrils (s. u.) in 15 ccm 75%iger Essigsäure auf 100° (CASSIRER, *B.* **25**, 3025). — Blättchen (aus Benzol). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Nitril $C_{15}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Bei 11—12-stdg. Erhitzen einer Lösung von 10 g o-Cyan-benzylchlorid in 40—50 g Toluol mit 15—20 g $AlCl_3$ (CASSIRER, *B.* **25**, 3025). — Öl. Kp_{750}: 325—326°; Kp_{89}: 296°.

9. ***x′-Methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Nitrils (s. u.) mit konz. Salzsäure bei 150° (MOSES, *B.* **33**, 2628). — Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 134—135°.

Nitril $C_{15}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch 8-stdg. Schütteln von 15 g p-Cyan-benzylchlorid mit 50 g Toluol und $AlCl_3$, dann 6-stdg. Erwärmen der Masse auf dem Wasserbad (M., *B.* **33**, 2627). — Bräunliches Öl. Kp_{15}: 198—199°. Fluoresciert stark violett.

10. ***Anthracen-tetrahydrid-(x.x.x.x)-carbonsäure-(2), x.x.x.x-Tetrahydro-anthracen-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_{14}H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Anthracen-carbonsäure-(2) mit Natriumamalgam, neben einer x.x-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 203° (S. 699) (BÖRNSTEIN, *B.* **16**, 2612). — Täfelchen. F: 164—165°. Die Lösungen fluorescieren nicht.

4. Carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***α.γ-Diphenyl-propan-β-carbonsäure, β.β′-Diphenyl-isobuttersäure, Dibenzylessigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Benzylzimtsäure in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 70; SCHMID, *J. pr.* [2] **62**, 550). Beim Erhitzen von Dibenzylmalonsäure (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* **239**, 101). Beim Erhitzen von Dibenzylmalonsäurediäthylester mit alkoh. Kali auf dem Wasserbad (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* **20**, 439; vgl. BI., SI., *A.* **239**, 100) oder mit höchstkonzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 140° (LE., SCHL.). Entsteht als Hauptprodukt, wenn man rohen Natriumacetessigester mit Benzylchlorid auf schließlich 200° erhitzt und die über 300° übergehende Fraktion der Reaktionsprodukte verseift (SESEMANN, *B.* **6**, 1086; MERZ, WEITH, *B.* **10**, 759; vgl. EHRLICH, *A.* **187**, 21; FITTIG, CHRIST, *A.* **268**, 124). Aus α.α-Dibenzyl-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1299) mit alkoh. Kalilauge (FITTIG, CHRIST, *A.* **268**, 123). Neben anderen Produkten durch Verseifen von Tribenzyl-acetondicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 1348) mit Alkalien (FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 1998; vgl. DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1267). — Tafeln (aus Petroläther oder verd. Essigsäure), Nädelchen (aus Wasser). F: 85° (SE.; LE., SCHL.), 85—86° (E.), 87° (MI., P.; FICH., SCHI.; SCHM.), 89° (FIT., CH.), 89° bis 90° (D., K.). Schwer löslich in siedendem Wasser (E.), leicht in Alkohol, Äther (SE.), Chloroform, Benzol und Eisessig (MI., P.). — Beim Erhitzen des Bariumsalzes mit Natronkalk entsteht Dibenzylmethan (ME., W.). — $AgC_{16}H_{15}O_2$ (SE.; ME., W.). Prismen, löslich in siedendem Wasser (MI., P.). — $Ca(C_{16}H_{15}O_2)_2 + H_2O$ (ME., W.). — $Ba(C_{16}H_{15}O_2)_2 + H_2O$ (FICH., SCHI.). Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (ME., W.).

Methylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und $CH_3\cdot OH$ mit Mineralsäure (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1267). — Nadeln. F: 40—41°.

Äthylester $C_{18}H_{20}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und Alkohol mit Mineralsäure (D., K., *B.* **41**, 1266). Durch Kochen von α.α-Dibenzyl-acetessigsäure-äthylester mit $^1/_{10}$ Mol.-Gew. Natriumäthylat in Alkohol (D., K.). — Öl. Kp_{14}: 196—198°.

Amid $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Säure in Chloroform mit PCl_5 und verreibt das erhaltene Chlorid mit Ammoniumcarbonat (SCHNEIDEWIND, *B.* **21**, 1328). Entsteht neben anderen Produkten aus Dibenzylmalonitril beim Behandeln mit Natrium + absol. Alkohol (ERRERA, BERTÈ, *G.* **26** II, 225). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 128—129°; leicht löslich in Alkohol und Äther (SCH.).

Nitril $C_{16}H_{15}N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CN$. *B.* Aus dem Amid mit PCl_5 in $POCl_3$ (SCHNEIDEWIND, *B.* **21**, 1328). Beim Schmelzen von Dibenzylcyanessigsäure (CASSIRER, *B.* **25**, 3028). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 89—91°; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (SCH.).

Benzyl-[α-brom-benzyl]-essigsäure $C_{16}H_{15}O_2Br = (C_6H_5\cdot CH_2)(C_6H_5\cdot CHBr)CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 36-stdg. Erhitzen von α-Benzyl-zimtsäure mit HBr in Eisessig auf 100° im geschlossenen Rohr (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **39**, 3048). — Nadeln (aus Eisessig). F: 191,5°. Mäßig löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Liefert mit kalter verd. Kalilauge oder siedender Sodalösung flüssiges α.γ-Diphenyl-α-propylen (Bd. V, S. 643).

Bis-[2-nitro-benzyl]-essigsäure, 2.2'-Dinitro-dibenzylessigsäure $C_{16}H_{14}O_6N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 8 g Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäureester mit 36 g Salzsäure (D: 1,19) 3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 190° (REISSERT, *B.* **27**, 2248). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Ligroin. — $NH_4C_{16}H_{13}O_6N_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol mit Äther). Beginnt schon unterhalb 100° sich zu verflüssigen, schmilzt vollständig bei ca. 120° unter Zersetzung.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_6N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch HCl und Alkohol (REISSERT, *B.* **27**, 2250). — Prismen (aus Alkohol). F: 62°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure entsteht Naphthinolintetrahydrid

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH-CH_2\\ N=\!=C-\!-NH\end{array}\right\rangle C_6H_4$$ (Syst. No. 3488).

[2-Nitro-benzyl]-[4-nitro-benzyl]-essigsäure, 2.4'-Dinitro-dibenzylessigsäure $C_{16}H_{14}O_6N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von [2-Nitro-benzyl]-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester mit 5 Tln. Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 180° (REISSERT, *B.* **29**, 636; vgl. *B.* **27**, 2250). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 161° (R., *B.* **29**, 636).

Bis-[4-nitro-benzyl]-essigsäure, 4.4'-Dinitro-dibenzylessigsäure $C_{16}H_{14}O_6N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester mit Salzsäure (D: 1,19) auf 190° (REISSERT, *B.* **27**, 2251). Der Äthylester entsteht als Nebenprodukt, wenn man Natriumacetessigester in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid in Reaktion bringt und das entstandene Produkt nochmals mit 1 At.-Gew. Natrium und 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid behandelt (ROMEO, *G.* **32** II, 357). Der Äthylester entsteht ferner neben anderen Produkten aus Acetondicarbonsäure-diäthylester, 4-Nitro-benzylchlorid und Natriumäthylat; man verseift ihn mit Salzsäure (FICHTER, WORTSMANN, *B.* **37**, 1996). — Nädelchen (aus verd. Essigsäure). F: 185°; fast unlöslich in Ligroin und Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, heißem Alkohol und Eisessig (REI.).

Äthylester $C_{18}H_{18}O_6N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4 g Bis-[4-nitro-benzyl]-essigsäure mit 17 ccm absol., 0,5 g Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol (ROMEO, *G.* **32** II, 357). Weitere Bildungen s. oben bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 104,5° (FICHTER, WORTSMANN, *B.* **37**, 1996), 106° bis 107° (R.). — Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, sehr leicht in Benzol (R.).

2. ***β.γ-Diphenyl-propan-α-carbonsäure, β.γ-Diphenyl-buttersäure, Pyroamarsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 5 g Desylidenessigsäure (Syst. No. 1300) mit 75 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und 7 g amorphem Phosphor (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 156). Aus β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure bei der Reduktion mit Natrium in siedendem absol. Alkohol (AVERY, MC DOLE, *Am. Soc.* **30**, 1424). Neben Benzoesäure beim Schmelzen der Amarsäure (Bd. VII, S. 849) (ZININ,

J. 1877, 813) oder der Dehydroamarsäuren (Bd. VII, S. 850) (KLINGEMANN, *A.* 275, 56, 80) mit Kali. — Platten oder Prismen (aus Äther oder Essigester-Petroläther). F: 94° (Z.), 96° (A., MC D.), 96—97° (J., L.). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (Z.). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Z.). Die Säure und ihre Salze schmecken sehr bitter (Z.). — $AgC_{16}H_{15}O_2$ (Z.).

Amid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Monoamid der β.γ-Diphenyl-propan-α.α-dicarbonsäure (Syst. No. 993) durch Erhitzen auf 185° (KOHLER, REIMER, *Am.* 33, 355). — Nadeln (aus sehr verd. kaltem Alkohol). F: 62°.

γ-Brom-β.γ-diphenyl-buttersäure $C_{16}H_{15}O_2Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β.γ-Diphenyl-vinylessigsäure beim Stehen mit HBr in Eisessig (FICHTER, LATZKO, *J. pr.* [2] 74, 331). — Nadeln (aus Äther-Petroläther). F: 139°. — Liefert beim Kochen mit Wasser hauptsächlich β.γ-Diphenyl-vinylessigsäure.

3. ***α.β-Diphenyl-propan-β-carbonsäure, α.β-Diphenyl-isobuttersäure, Methyl-phenyl-benzyl-essigsäure, α-Benzyl-hydratropasäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus Hydratropasäurenitril mit Benzylchlorid und festem Natriumhydroxyd; man verseift es durch rauchende Salzsäure (V. MEYER, JANSSEN, *A.* 250, 137). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und in Äther. — $NaC_{16}H_{15}O_2 + 7H_2O$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). F: 45°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{16}H_{15}O_2)_2$ (bei 130°). Hellgrüner Niederschlag. F: 73°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{16}H_{15}O_2$. Unlöslich in kaltem und warmem Wasser. — $Ca(C_{16}H_{15}O_2)_2$ (bei 120°). — $Ba(C_{16}H_{15}O_2)_2$ (bei 120°).

Nitril $C_{16}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Öl. Erstarrt nicht bei —17°; Kp: 335—337° (V. MEYER, JANSSEN, *A.* 250, 137).

4. ***2-Methyl-dibenzyl-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-o-tolyl-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-o-tolyl-propionsäure, o-Tolyl-benzyl-essigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht, wenn man o-Tolylessigsäure-nitril mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat erwärmt und dann allmählich $1^1/_2$ Mol.-Gew. Benzylchlorid zusetzt; man verseift das Nitril mit Alkali (PÄPCKE, *B.* 21, 1333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95,5°. — $AgC_{16}H_{15}O_2$.

Nitril, 2-Methyl-α-cyan-dibenzyl $C_{16}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Weingelbes Öl; siedet nicht ganz unzersetzt bei 340—350° (P., *B.* 21, 1333).

5. ***3-Methyl-dibenzyl-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-m-tolyl-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-m-tolyl-propionsäure, m-Tolyl-benzyl-essigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus m-Tolylessigsäure-nitril mit Natriumäthylat und Benzylchlorid; man verseift es mit Alkali (PÄPCKE, *B.* 21, 1332). — Krystallinisch. F: 79—80°. — $AgC_{16}H_{15}O_2$. Unlöslich in Wasser.

Nitril, 3-Methyl-α-cyan-dibenzyl $C_{16}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Erstarrt sehr langsam krystallinisch und krystallisiert dann in Tafeln aus Alkohol; F: 53°; siedet unter geringer Zersetzung bei 350—360° (P., *B.* 21, 1332).

6. ***4-Methyl-dibenzyl-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-p-tolyl-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-p-tolyl-propionsäure, p-Tolyl-benzyl-essigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus p-Tolylessigsäure-nitril mit Natriumäthylat und Benzylchlorid; man verseift es mit Alkali (PÄPCKE, *B.* 21, 1334). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{16}H_{15}O_2$.

Nitril, 4-Methyl-α-cyan-dibenzyl $C_{16}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol); F: 79°; leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (P., *B.* 21, 1334).

7. ***3-Methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2), α-Phenyl-β-[3-methyl-2-carboxy-phenyl]-äthan, 2-Methyl-6-β-phenäthyl-benzoesäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 7-Methyl-3-benzal-phthalid (Syst. No. 2468) in Kalilauge, reduziert mit Natriumamalgam, dampft die Lösung ein, erhitzt das sich abscheidende Kaliumsalz der Oxysäure auf 212°, löst den Rückstand in Wasser und reduziert mit Natriumamalgam (MÜLLER, *B.* 42, 426). — Prismen. F: 125—126°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Läßt sich durch Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol nicht verestern.

8. ***2'-Methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2), β-[2-Carboxy-phenyl]-α-o-tolyl-äthan*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2'-Methyl-stilben-carbonsäure-(2) mit Natriumamalgam (BETHMANN, *B.* 32, 1108). — Blättchen und Prismen (aus 60%igem Alkohol). Erweicht bei 120°, F: 123°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich.

9. ***γ.γ-Diphenyl-propan-α-carbonsäure, γ.γ-Diphenyl-buttersäure, β-Benzhydryl-propionsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α.β-Dichlor-γ.γ-diphenyl-crotonsäure oder von α.β-Dibrom-γ.γ-diphenyl-crotonsäure (S. 701) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (DUNLAP, *Am.* **19**, 645). Aus γ-Phenyl-butyrolacton (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1416) oder aus β-Benzal-propionsäure (S. 612) (E., *C.* **1907** II, 2045) und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$. — Prismen (aus Ligroin). F: 106° (D.), 107° (E.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, CS_2, Eisessig, mäßig in Chloroform, unlöslich in Wasser. — $AgC_{16}H_{15}O_2$. Amorph, unlöslich in Wasser.

10. ***α.α-Diphenyl-propan-β-carbonsäure, β.β-Diphenyl-isobuttersäure, Methyl-benzhydryl-essigsäure, α-Methyl-β.β-diphenyl-propionsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Methyl-zimtsäure und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). — Krystalle (aus Benzol). F: 161°. — Wird durch $KMnO_4$ zu Benzophenon oxydiert.

Methylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Methylalkohol + HCl (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **5**, 665; *C.* **1908** II, 1100). — Krystalle (aus Petroläther). F: 84—85°.

Amid $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. F: 123° (E., *C.* **1908** II, 1100).

11. ***α.α-Diphenyl-propan-α-carbonsäure, α.α-Diphenyl-buttersäure, Äthyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Äthyl-diphenyl-acetaldehyd mit Ag_2O (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 1243; *A. ch.* [8] **16**, 257). Das Nitril entstand einmal durch Kochen von Diphenylessigsäurenitril mit Natriumäthylat und C_2H_5I; es wird durch 4-stdg. Erhitzen mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Salzsäure zur Säure verseift (KLINGEMANN, *A.* **275**, 85). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 173—174° (K.), 170—171° (T., D.).

Nitril $C_{16}H_{15}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$ *B.* s. o. bei der Säure. — Dickes Öl; Kp_{13}: 183° (K., *A.* **275**, 86).

12. ***β-Phenyl-β-p-tolyl-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-β-p-tolyl-propionsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch aus 5 g Zimtsäure, 100 g Toluol und 5 g konz. Schwefelsäure 10 Stdn. auf dem Wasserbade (KARSTEN, *B.* **26**, 1579). — Krystallpulver (aus Alkohol mit Wasser). F: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Permanganatlösung entstehen Phenyl-p-tolyl-keton und 4-Benzoyl-benzoesäure. — $AgC_{16}H_{15}O_2$. — $Ca(C_{16}H_{15}O_2)_2$. Mikroskopische Blättchen.

Methylester $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Öl (K., *B.* **26**, 1580).

13. ***4.4'-Dimethyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, p.p-Ditolylessigsäure, 4.4'-Dimethyl-diphenylessigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β.β-Dichlor-α.α-di-p-tolyl-äthylen (Bd. V, S. 648) mit alkoh. Natriumäthylatlösung im geschlossenen Rohr (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 81). Durch Behandlung von α.α-Di-p-tolyl-acetessigsäure-methylester mit alkoh. Kalilauge (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* **148**, 849). — Nadeln (aus Eisessig). F: 144° (FR., FE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Eisessig, schwer in Wasser. — $NH_4C_{16}H_{15}O_2$. Nädelchen, sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich langsam an der Luft (FR., FE.). — $Ca(C_{16}H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nädelchen, sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol (FR., FE.). — $Ba(C_{16}H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. Nädelchen, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol (FR., FE.).

Methylester $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit $CH_3 \cdot OH$ + HCl (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 81). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 36—37°.

Äthylester $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + HCl (FR., FE., *A.* **306**, 82). — Tafeln (aus Alkohol). F: 65°.

14. ***4'-Methyl-[α.α-diphenyl-äthan]-carbonsäure-(4), α-[4-Carboxy-phenyl]-α-p-tolyl-äthan*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

β.β.β-Trichlor-α-[4-carboxy-phenyl]-α-p-tolyl-äthan $C_{16}H_{13}O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CCl_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von β.β.β-Trichlor-α.α-di-p-tolyl-äthan (Bd. V, S. 619) mit Chromsäuregemisch (O. FISCHER, *B.* **7**, 1192). — Täfelchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 173—174°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien. — Die Alkalisalze krystallisieren gut.

15. ***2.4-Dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[2.4-Dimethyl-benzyl]-benzoesäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln

einer ammoniakalischen Lösung von 2.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (Syst. No. 1299) mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* **234**, 237). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 157—158°. — $Ba(C_{16}H_{15}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol); wenig löslich in Wasser.

16. ***3'.4'-Dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[3.4-Dimethyl-benzyl]-benzoesäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3'.4'-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1299) durch Reduktion mit viel Zinkstaub und mäßig verd. Ammoniak (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 102). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — $AgC_{16}H_{15}O_2$.

5. Carbonsäuren $C_{17}H_{18}O_2$.

1. ***α.δ-Diphenyl-butan-α-carbonsäure, α.δ-Diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure mit HBr in Eisessig auf 100° und reduziert das Reaktionsprodukt mit Zinkstaub und Eisessig (RUPE, LIECHTENHAN, *A.* **369**, 353). Bei der Reduktion von Tetrahydrocornicularsäure $C_{17}H_{18}O_3$ (Syst. No. 1089) durch HI (SPIEGEL, *B.* **15**, 1548). — Sechsseitige Tafeln (aus Eisessig mit Wasser). F: 77—78° (R., L.). — Calciumsalz. Nädelchen (aus Alkohol) (R., L.).

[d-Amyl]-ester $C_{22}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.δ-Diphenyl-n-valeriansäure und aktivem Amylalkohol (vgl. Bd. I, S. 385) mittels konz. Schwefelsäure (RUPE, LIECHTENHAN, *A.* **369**, 312, 352, 355). — Öl von piperidinähnlichem Geruch. $Kp_{0,5}$: 140—141°. $[\alpha]_D^{20}$: +4,85° (in Alkohol; p = 9,99).

β.γ-Dibrom-α.δ-diphenyl-n-valeriansäure $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure und Brom in Eisessig (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 216). — Nadeln (aus CS_2). F: 172° (Zers.). Leicht löslich in organischen Mitteln außer Ligroin und Petroläther. — Wird durch Zinkstaub + Eisessig wieder in α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure, durch Sodalösung in α-Phenyl-γ-benzyl-crotonlacton (Syst. No. 2468) übergeführt.

2. ***α.δ-Diphenyl-butan-β-carbonsäure (?), γ-Phenyl-α-benzyl-buttersäure (?), Benzyl-β-phenäthyl-essigsäure (?)*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 1-Phenyl-3-benzyl-2-benzoyl-cyclobutan (?) (Bd. VII, S. 536) mit festem Kaliumhydroxyd auf ca. 300° (BAUER, BREIT, *B.* **39**, 1919). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169,5—170°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{17}H_{17}O_2)_2$. Unlöslich in Wasser.

3. ***β-Methyl-α.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, α.α-Dibenzyl-propionsäure, Methyl-dibenzyl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Amid $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dibenzyl-propiophenon (Bd. VII, S. 527) mit der berechneten Menge Natriumamid in Toluol und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 10). — Prismen (aus Alkohol). F: 149°.

4. ***α.β-Diphenyl-butan-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus jeder der beiden stereoisomeren Formen des α.β-Diphenyl-valeronitrils (s. u.) entsteht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° ein Gemisch der beiden stereoisomeren Formen der α.β-Diphenyl-n-valeriansäure, die durch wiederholte Krystallisation aus Ligroin getrennt werden können (KOHLER, *Am.* **35**, 393).

Hochschmelzende Form. F: 178°; schwer löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin.

Niedrigschmelzende Form. F: 152—153°; leicht löslich in Alkohol, Äther, leichter in Ligroin als die hochschmelzende Form.

Jede der beiden Formen geht bei 24-stdg. Erhitzen auf 180° in ein Gemisch beider Formen über.

α.β-Diphenyl-valeronitril $C_{17}H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen, wenn α-Phenyl-zimtsäure-nitril (S. 692) in kleinen Mengen einer siedenden äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid zugesetzt wird, bis die Lösung schwach, aber bleibend gefärbt ist, und dann das Reaktionsgemisch mit eishaltiger HCl behandelt wird (KOHLER, *Am.* **35**, 391).

Feste Form. Krystalle (aus Alkohol); F: 115°; Kp_{20}: 235—240°; leicht löslich in Aceton, siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther.

Flüssige Form. Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt; Kp_{20}: 210—212°.

Jede der beiden Formen geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in ein Gemisch der beiden stereoisomeren α.β-Diphenyl-n-valeriansäuren über. Jede der beiden Formen gibt mit Methylmagnesiumjodid ein Gemisch zweier stereoisomerer β-Oxo-γ.δ-diphenyl-hexane (Bd. VII, S. 462). Analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid.

5. ***β.γ-Diphenyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-α.β-diphenyl-buttersäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α.δ-Dinitro-β.γ-diphenyl-β-cyan-butan $C_{17}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_2 \cdot NO_2) \cdot (C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen durch Einw. einer wäßr. Kaliumcyanidlösung auf eine alkoh. Suspension von ω-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478) (M. HOLLEMAN, *R.* **23**, 291).

a) Hochschmelzende Form, „α-Form". Krystalle (aus Aceton mit Petroläther). Schmilzt je nach Schnelligkeit des Erhitzens bei 180—215° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Aceton, sehr wenig in Alkohol, Äther, Benzol und CS_2, fast unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkali und KCN-Lösung. — $KMnO_4$ oxydiert zu Benzoesäure. Liefert beim Erhitzen mit Säuren Hydroxylamin, CO_2, NH_3 und symm. Diphenyl-bernsteinsäure. Durch Einw. von alkoh. Kali bei 0° entstehen HCN und ω-Nitro-acetophenon.

b) Niedrigschmelzende Form, „β-Form". Krystalle (aus Alkohol). F: 110,5° (Gasentwicklung). Leicht löslich in heißem Alkohol und anderen gebräuchlichen Mitteln. — Liefert beim Erhitzen mit H_2SO_4 Hydroxylamin, CO_2, NH_3 und symm. Diphenyl-bernsteinsäure. Bei Einw. von alkoh. Kali bei 0° bildet sich unter HCN-Abspaltung ω-Nitro-acetophenon.

6. ***α.α-Diphenyl-butan-β-carbonsäure, Äthyl-benzhydryl-essigsäure, α-Äthyl-β.β-diphenyl-propionsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Äthyl-zimtsäure und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100). — Krystalle (aus Benzol). F: 167—168°.

Amid $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. F: 150° (EIJ., *C.* **1908** II, 1100).

7. ***β-Methyl-γ.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, Diphenylpivalinsäure, Dimethyl-benzhydryl-essigsäure, α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-propionsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzophenon und Natriumisobutylat bei 190—220°, neben anderen Produkten (NEF, *A.* **318**, 183). Durch Einw. von Benzhydrolnatrium auf Isobuttersäurebenzhydrylester (BACON, *Am.* **33**, 89). — Tafeln (aus Ligroin). F: 134—135° (N.), 134° (B.).

8. ***γ.γ-Diphenyl-butan-α-carbonsäure, γ.γ-Diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Angelicalacton (Syst. No. 2460) in viel Benzol mit $AlCl_3$ (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **4**, 733; *C.* **1907** II, 2046). — Krystalle (aus Eisessig). F: 115°.

9. ***β-Phenyl-β-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-β-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man tröpfelt zu einer Lösung von 5 g Zimtsäure oder Allozimtsäure in 100 g m-Xylol langsam 5 g konz. Schwefelsäure und erwärmt dann 4 Stdn. auf dem Wasserbade (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **25**, 959; KARSTEN, *B.* **26**, 1581). — Krystalle (aus Methylalkohol mit Wasser). F: 111—112° (K.). — Beim Erwärmen mit Permanganatlösung entstehen β-Phenyl-β-[methyl-carboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 993) und β-Phenyl-β-[2.4-dicarboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1012) (K.). — $AgC_{17}H_{17}O_2$. Unlöslich in Wasser (K.). — $Ca(C_{17}H_{17}O_2)_2$ (bei 120°) (L., H.). Unlöslich in Wasser (K.).

10. ***α.α-Di-p-tolyl-äthan-α-carbonsäure, α.α-Di-p-tolyl-propionsäure, Methyl-di-p-tolyl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Toluol in ein kalt gehaltenes Gemisch von Brenztraubensäure und konz. Schwefelsäure (BÖTTINGER, *B.* 14, 1596). — *Darst.* Man tröpfelt in 150 g auf —10° abgekühlte konz. Schwefelsäure 10 g abgekühlte Brenztraubensäure und setzt dann allmählich 30 g Toluol hinzu; nach 1 Stde. gibt man 40 g auf —5° abgekühlten Alkohol hinzu, schüttelt durch und filtriert die gebildete Ditolylpropionsäure ab (HAISS, *B.* **15**, 1474). — Würfelähnliche Krystalle (aus Äther oder Alkohol). Monoklin prismatisch (FRIEDLÄNDER, *J.* **1882**, 367; *B.* **15**, 1475; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 133). F: 151—152° (B.; H.). Verflüchtigt sich unzersetzt (H.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, CS_2, Eisessig und heißem Alkohol (H.). — Wird von verd. Salpetersäure nicht angegriffen (H.). Mit Chromsäuregemisch entstehen neben anderen Produkten Di-p-tolyl-keton und Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4') (H.). $KMnO_4$ oxydiert in heißer wäßr. Lösung zu α.α-Bis-[4-carboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1012) (H.). Zerfällt bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in α.α-Di-p-tolyl-äthylen

(Bd. V, S. 648), CO und H_2O (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 840). Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und α.α-Di-p-tolyl-äthan (Bd. V, S. 618) (H.). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus Alkohol) (H.). — $AgC_{17}H_{17}O_2$. Zersetzt sich allmählich beim Stehen mit Wasser (H.). — $Ca(C_{17}H_{17}O_2)_2$. Krystallinisch, schwer löslich in Wasser und Alkohol (H.).

Äthylester $C_{19}H_{22}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 145° (HAISS, *B.* **15**, 1476).

Chlorid $C_{17}H_{17}OCl = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus Methyl-di-p-tolyl-essigsäure mit PCl_5 und $POCl_3$ (BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* **41**, 689). — Täfelchen oder Prismen (aus verdunstendem Ligroin). F: 54,5—55,5°. — Wird bei 4-tägigem Stehen mit Wasser von Zimmertemperatur nur in sehr geringem Maße verseift. Spaltet bei 115° etwas, bei 180° stürmisch, bei 220° quantitativ CO und HCl ab; zurück bleibt α.α-Di-p-tolyl-äthylen.

x-Brom-[α.α-di-p-tolyl-propionsäure] $C_{17}H_{17}O_2Br$. *B.* Durch Erwärmen von α.α-Di-p-tolyl-propionsäure mit Brom in Chloroform (HAISS, *B.* **15**, 1478). — Krystalle (aus Petroläther). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. — $Ba(C_{17}H_{16}O_2Br)_2$. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

x.x-Dinitro-[α.α-di-p-tolyl-propionsäure] $C_{17}H_{16}O_6N_2$. *B.* Man trägt α.α-Di-p-tolyl-propionsäure in ein auf —5° abgekühltes Gemisch aus gleichen Teilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure ein und fällt mit Eis (HAISS, *B.* **15**, 1476). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 129° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — $Ba(C_{17}H_{15}O_6N_2)_2$. Krystalldrusen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

x.x.x.x-Tetranitro-[α.α-di-p-tolyl-propionsäure] $C_{17}H_{14}O_{10}N_4$. *B.* Durch Eintragen von α.α-Di-p-tolyl-propionsäure in ein auf 15° abgekühltes Gemisch von 2 Tln. rauchender Salpetersäure und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (HAISS, *B.* **15**, 1478). — Wasserhaltige hellgelbe Krystalle (aus Alkohol), welche an der Luft verwittern. F: 223—225° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, CS_2 und Eisessig. — Ammoniumsalz. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

11. ***2.4.6-Trimethyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Nitril, 2.4.6-Trimethyl-α-cyan-diphenylmethan $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 3 Tln. Mandelsäurenitril mit 2 Tln. Mesitylen und 1 Tl. $SnCl_4$ auf 100° (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1617). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 91°. Kp_{40}: 220—230°.

12. ***2.4.5-Trimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[2.4.5-Trimethyl-benzyl]-benzoesäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.5-Trimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (Syst. No. 1299) mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak (GRESLY, *A.* **234**, 238). — Nadeln. F: 184—186°.

13. ***2.4.6-Trimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[2.4.6-Trimethyl-benzyl]-benzoesäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Trimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (Syst. No. 1299) mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak (GRESLY, *A.* **234**, 238). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 221°.

14. ***3-Methyl-4'-isopropyl-diphenyl-carbonsäure-(2) oder 4'-Methyl-3-isopropyl-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von „Retenketon" (Bd. VII, S. 494) oder von Retenchinon (Bd. VII, S. 819), gemengt mit PbO_2, in geschmolzenes Kaliumhydroxyd (LUX, *M.* **29**, 771). — Oktaedrische Krystalle (aus Eisessig oder Petroläther). F: 132—134° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester, löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Thionylchlorid oder bei der Destillation mit Kalk „Retenketon". — $AgC_{17}H_{17}O_2$. Unlöslich in Wasser.

6. Carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_2$.

1. ***β-Methyl-γ.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β.γ-diphenyl-buttersäure, Pyrodimethylamarsäure*** $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-β.γ-diphenyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2467) durch 5-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 150° im geschlossenen Rohr (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 312). Entsteht neben Benzoesäure beim Schmelzen von Dimethylamarsäure $C_{25}H_{26}O_3$ (Bd. VII, S. 850) mit Kali (ZININ, *J.* **1877**, 815). — Prismen

(aus Alkohol). F: 172° (Z.; J., M.). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (Z.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther; löslich in 6 Tln. siedendem Alkohol (Z.). — $AgC_{18}H_{19}O_2$ (Z.; J., M.).

2. ***α.β-Diphenyl-pentan-β-carbonsäure, α-Phenyl-α-benzyl-n-valeriansäure, Propyl-phenyl-benzyl-essigsäure*** $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{18}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g Propylphenylacetonitril $C_6H_5 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CN$ mit 4,5 g Benzylchlorid und 1,5 g trocknem Natriumhydroxyd (ROSSOLYMO, *B.* **22**, 1236). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63°. Kp: 330—340°.

3. ***β.γ-Diphenyl-pentan-β-carbonsäure, α-Methyl-α.β-diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{18}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Man behandelt das Reaktionsprodukt aus α-Phenyl-zimtsäure-nitril und C_2H_5MgBr mit CH_3I (KOHLER, *Am.* **35**, 396). — Prismen. F: 99°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Kann nicht verseift werden.

7. Carbonsäuren $C_{19}H_{22}O_2$.

1. ***γ.δ-Diphenyl-hexan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-α.β-diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{19}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Die äther. Lösung des Reaktionsproduktes aus Äthylmagnesiumbromid und α-Phenyl-zimtsäure-nitril wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Äthyljodid einige Stunden gekocht und dann mit Eiswasser zersetzt (KOHLER, *Am.* **35**, 393). — Tafeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 105°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, löslich in Ligroin. — Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol entsteht unter Abspaltung von HCN γ.δ-Diphenyl-hexan (Bd. V, S. 621). Konnte nicht verseift werden.

2. ***α.α-Bis-[4-äthyl-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, α.α-Bis-[4-äthyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{19}H_{22}O_2 = (C_2H_5 \cdot C_6H_4)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylbenzol, Brenztraubensäure und konz. Schwefelsäure (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1597). — Vierseitige Tafeln (aus Äther). F: 116°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Ligroin.

3. ***α.α-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, α.α-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{19}H_{22}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und m-Xylol in 90%iger Schwefelsäure bei 0° (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 847). — Täfelchen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 168—169°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Spaltet mit konz. Schwefelsäure 1 Mol. Kohlenoxyd ab. — $AgC_{19}H_{21}O_2$.

4. ***α.α-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, α.α-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{19}H_{22}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und o-Xylol in konz. Schwefelsäure bei —10° (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 843). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 149°. Löslich in Aceton und Eisessig. — Wird von konz. Schwefelsäure unterhalb 40° in α.α-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-äthylen (Bd. V, S. 652), CO und H_2O zerlegt. — $Ba(C_{19}H_{21}O_2)_2$. Krystalle (aus Alkohol).

8. ε-Methyl-α.β-diphenyl-n-hexan-β-carbonsäure, δ-Methyl-α-phenyl-α-benzyl-n-capronsäure, Isoamyl-phenyl-benzyl-essigsäure $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{20}H_{23}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g Isoamylphenylacetonitril $C_6H_5 \cdot CH(C_5H_{11})CN$ mit 3,4 g Benzylchlorid und 1,1 g trocknem Natriumhydroxyd (ROSSOLYMO, *B.* **22**, 1236). — Drusen (aus Alkohol). F: 73—74°. Siedet bei 330—350°.

9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. α-Naphthylpropiolsäure $C_{13}H_8O_2 = C_{10}H_7 \cdot C : C \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt unter Äther befindliches Kalium-α-naphthyl-acetylen, erhalten aus α-Naphthyl-acetylen (Bd. V, S. 624) mit Kalium in absol. Äther, mit CO_2 unter geringem Druck (LEROY, *Bl.* [3] **7**, 645). — Weiße Nädelchen (aus Wasser oder CS_2). F: 138—139° (Zers.). Löslich in CS_2, Alkohol, Äther, sehr wenig löslich in Wasser. — Färbt sich am Licht gelblich. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 125° entsteht α-Naphthyl-acetylen. — $Ba(C_{13}H_7O_2)_2 + H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser.

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***Fluoren-carbonsäure-(1)***[1], ***„Fluorensäure"*** $C_{14}H_{10}O_2 = H_2C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3 \cdot CO_2H}$. *B.* Beim Behandeln von Fluorenon-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1300) in warmer wäßr. Suspension mit Natriumamalgam; man stumpft das gebildete Natriumhydroxyd zeitweilig mit Salzsäure ab und erwärmt im Wasserbade (Fittig, Liepmann, *A.* **200**, 13). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 245—246°. Sublimiert bei höherer Temperatur unzersetzt. Kaum löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol, weniger in kaltem. — Wird von Chromsäuregemisch total verbrannt. Mit alkal. Kaliumpermanganatlösung entsteht Fluorenon-carbonsäure-(1). Zerfällt beim Erhitzen mit CaO in Fluoren und CO_2. — $Ca(C_{14}H_9O_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{14}H_9O_2)_2 + 3 H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{13}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + HCl (F., L., *A.* **200**, 16). — Prismen (aus Alkohol). F: 53,5°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, viel weniger in kaltem.

2. ***Fluoren-carbonsäure-(2)***[1] $C_{14}H_{10}O_2 = H_2C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3 \cdot CO_2H}$. *B.* Das Nitril entsteht durch Eintragen der Diazoniumchloridlösung aus 10 g 2-Amino-fluoren in eine siedende wäßr. Lösung von 22 g Kupfersulfat und 24 g Kaliumcyanid; man verseift es durch ca. 6-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 140—150° im geschlossenen Gefäß (Fortner, *M.* **25**, 448). — Die Säure bildet weiße Nädelchen (aus Eisessig). Sublimiert oberhalb 260° unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kochendem Alkohol, löslich in heißem Eisessig. — Wird von Natriumdichromat in siedendem Eisessig zu Fluorenon-carbonsäure-(2) oxydiert. — $AgC_{14}H_9O_2$. Weißer, sehr lichtbeständiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem mittels Thionylchlorids erhaltenen Chlorid der Fluoren-carbonsäure-(2) und Methylalkohol (F., *M.* **25**, 449). — Weiße Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 120°.

Nitril, 2-Cyan-fluoren $C_{14}H_9N = C_{13}H_9 \cdot CN$. *B.* s. im Artikel Fluoren-carbonsäure-(2). — Schwach gelbe Nädelchen (aus Äther-Alkohol). F: 88° (F., *M.* **25**, 447).

3. ***Fluoren-carbonsäure-(4)***[1] $C_{14}H_{10}O_2 = H_2C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3 \cdot CO_2H}$. *B.* Aus dem Chlorid der 9.9-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4) (s. u.) mit Zinkstaub und Essigsäure (Graebe, Aubin, *A.* **247**, 283). — Krystalle (aus Äther). F: 175°. Reichlich löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

Methylester $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol + HCl (G., Au., *A.* **247**, 283). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 64°.

9.9-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{16}H_{12}O_2Cl_2 = C_{13}H_7Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 9.9-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4)-chlorid und Alkohol (G., Au., *A.* **247**, 280). — Nadeln. F: 73°.

9.9-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4)-chlorid $C_{14}H_7OCl_3 = C_{13}H_7Cl_2 \cdot COCl$. *B.* Man mischt Fluorenon-carbonsäure-(4) mit 2 Tln. PCl_5, erwärmt nach Aufhören der HCl-Entwicklung kurze Zeit im Wasserbad und erhitzt dann im geschlossenen Gefäß 3—4 Stdn. auf 150—160° (G., Au., *A.* **247**, 279). — Farblose Krystalle (aus Ligroin). F: 95°. — Wird von Zink und Essigsäure in Fluoren-carbonsäure-(4) (s. o.) übergeführt. Geht bei längerem Kochen mit Wasser in Fluorenon-carbonsäure-(4) über. Beim Kochen mit Alkohol entsteht der Ester dieser Säure. Kalter Alkohol erzeugt 9.9-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4)-äthylester (s. o.).

4. ***Fluoren-carbonsäure-(9)***[1], ***Diphenylenessigsäure*** $C_{14}H_{10}O_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle CH \cdot CO_2H$. *B.* Man überläßt ein Gemisch aus 1 Tl. Trichloressigsäure-methylester, -äthylester oder -propylester oder der freien Säure, 10 Tln. Benzol und 3 Tln. $AlCl_3$ 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst und erhitzt es dann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung (Delacre, *Bl.* [3] **27**, 875). Aus Diphenylenketen (Bd. VII, S. 498) und Wasser (Staudinger, *B.* **39**, 3064). Aus Diphenylenglykolsäure (Syst. No. 1090) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 140° im geschlossenen Rohr (Friedländer, *B.* **10**, 536) oder durch 3—4-stdg. Kochen mit rotem Phosphor und etwas Jod in Eisessig (St.). — Gelblichweiße Nädelchen (aus Benzol), Blättchen

[1]) Bezifferung des Fluorens s. Bd. V, S. 625.

(aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt langsam erhitzt bei 209—210°, schnell erhitzt bei 216° bis 217° (D.); F: 220—222° (nach Sinterung) (F.), 225° (St.). Sublimiert in geringem Maße bei 120°, reichlich bei 200° (D.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol (F.). Die Lösungen fluorescieren (D.). — Spaltet sich bei 280—290° in CO_2 und Fluoren (D.; vgl. F.), ebenso beim Erhitzen mit Natronkalk (F.). — $AgC_{14}H_9O_2$. Zersetzlich (F.).

Äthylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{13}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + HCl (Friedländer, *B.* **10**, 536). Aus Diphenylenketen und Alkohol (Staudinger, *B.* **39**, 3064). — Krystalle (aus wenig Petroläther). F: 43—45° (St.), 43—44° (F., Privatmitteilung). Kp_{17}: 209—210° (St.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (St.).

Anhydrid $C_{28}H_{18}O_3 = (C_{13}H_9\cdot CO)_2O$. *B.* Aus Diphenylenketen und der berechneten Menge Wasser (Staudinger, *B.* **39**, 3064). — F: 164—165°. In Benzol leichter, in Äther weniger löslich als die Säure. — Geht mit Wasser in Fluoren-carbonsäure-(9) über.

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester, Diphenylen-chloressigsäure-äthylester $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_{13}H_8Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylen-chloressigsäure-chlorid und Alkohol (St., *B.* **39**, 3063). Aus Diphenylenglykolsäure-äthylester und PCl_5 (St., *B.* **39**, 3061). — Krystalle (aus Petroläther). F: 46—47° (St., *B.* **39**, 3061). — Gibt in Äther mit molekularem Silber den Bisdiphenylenbernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 1003) (St., *B.* **39**, 3062).

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-chlorid, Diphenylen-chloressigsäure-chlorid $C_{14}H_8OCl_2 = C_{13}H_8Cl\cdot COCl$. *B.* Aus Diphenylenglykolsäure in Chloroform mit PCl_5 (St., *B.* **39**, 3063). Nadeln (aus Äther und Ligroin). F: 111,5—112,5°. — Gibt mit Zinkspänen in äther. Lösung Diphenylenketen. Gibt mit Wasser oder wasserhaltigem Äther wieder die Diphenylenglykolsäure.

3. Carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***Stilben-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-äthylen-α-carbonsäure. α.β-Diphenyl-acrylsäure, α-Phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form, α-Phenyl-trans-zimtsäure,*** gewöhnlich ***α-Phenylzimtsäure*** schlechthin genannt, $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot H \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. Bakunin, *G.* **30** II, 353 [1]). — *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 16 Tln. Benzaldehyd mit 26 Tln. trocknem phenylessigsaurem Natrium und 60 Tln. Essigsäureanhydrid auf 150—160° (Oglialoro, *G.* **8**, 429; *J.* **1878**, 820), neben etwas Stilben (Müller, *B.* **26**, 659). Bakunin (*G.* **31** II, 77; vgl. *G.* **27** II, 49) erhielt bei 6-stdg. Erhitzen der gleichen Ausgangsmaterialien auf 190—200° im CO_2-Strom neben der zu 95% der Theorie entstehenden α-Phenyl-trans-zimtsäure und geringen Mengen Stilben auch etwas α-Phenyl-cis-zimtsäure. — Man reinigt die rohe Säure durch Umkrystallisieren aus Ligroin (Mü.). — Weiße Nädelchen (aus Ligroin oder wäßr. Alkohol). F: 172° (Mü.; Ba., *G.* **27** II, 49). Verflüchtigt sich bei höherer Temperatur (O.). Etwas löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (O.), sehr wenig löslich in kaltem, löslich in ca. 15 Tln. siedendem Ligroin (Mü.). — Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Paternò, *G.* **19**, 660. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Phenyl-hydrozimtsäure (O.). Die freie Säure verbindet sich nicht mit Brom (Mü.). Das Natriumsalz liefert in warmer wäßr. Lösung mit Brom hochschmelzendes α-Brom-stilben (Bd. V, S. 635) (Mü.). α-Phenyl-trans-zimtsäure reagiert mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure auch bei längerem Stehen nicht; erst beim Erhitzen des Gemisches auf 125° im geschlossenen Rohr wird HBr addiert unter Bildung von β-Brom-α-phenyl-hydrozimtsäure (Mü.). Einw. von P_2O_5: Ba., *G.* **30** II, 353. Reagiert bei Gegenwart von $AlCl_3$ mit Benzol unter Bildung von α.β.β-Triphenyl-propionsäure (Eijkman, *Chemisch Weekblad* **5**, 665; *C.* **1908** II, 1100). Wird durch 1-stdg. Kochen mit einer 3%igen Lösung von Chlorwasserstoff in Methylalkohol zu ca. ³/₄ verestert (Sudborough, Lloyd, *Soc.* **73**, 92). Geschwindigkeit der Esterifizierung durch Methylalkohol + HCl bei 15°: Su., Roberts, *Soc.* **87**, 1851. α-Phenylzimtsäure gibt mit Thiophenol in HCl-haltigem Eisessig bei 130° ein (nicht rein dargestelltes) Sulfid, das bei der Oxydation β-Phenylsulfon-α-phenyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 1089) liefert (Posner, *B.* **40**, 4792). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Anilin (Ba., *G.* **27** II, 53). — $AgC_{15}H_{11}O_2$ (O.). — $Ba(C_{15}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (O.). — $Pb(C_{15}H_{11}O_2)_2$ (O.).

[1]) Die Zugehörigkeit dieser Säure zur trans-Zimtsäure-Reihe und der Allo-α-phenyl-zimtsäure (S. 693) zur cis-Zimtsäure-Reihe wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] bestätigt (Stoermer, *A.* **409**, 15; St., Prigge, *A.* **409**, 29; St., Voht, *A.* **409**, 39).

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenyl-zimtsäure und siedendem Methylalkohol in Gegenwart von HCl (CABELLA, *G.* **14**, 114; SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 89). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 77—78° (C.), 77° (S., L.). — Addiert in siedendem Chloroform Brom unter Bildung von α.β-Dibrom-α.β-diphenyl-propionsäure-methylester (C.; MÜLLER, *B.* **26**, 662). Liefert mit Methylmagnesiumjodid γ-Oxy-γ-methyl-α.β-diphenyl-α-butylen (Bd. VI, S. 701) (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 162), mit Phenylmagnesiumbromid eine krystallinische Verbindung $(C_6H_5)_2CH \cdot C(C_6H_5):C(OCH_3)(OMgBr)$, welche bei der Zersetzung durch Wasser α.β.β-Triphenyl-propionsäure-methylester gibt (K., H., *Am.* **33**, 154).

[l-Menthyl]-ester $C_{25}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt α-Phenylzimtsäure mit PCl_3 in Benzol in das Chlorid über und setzt dieses mit l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin um (RUPE, *A.* **369**, 315, 327). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 81—82°. $[\alpha]_D^{20}$: —53,44° (in Benzol; p = 9,76).

Phenylester $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das durch Einw. von PCl_5 auf α-Phenyl-zimtsäure oder deren Natriumsalz mit PCl_5 entstehende rohe Chlorid wird mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbad erwärmt (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 570). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 142°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther. — Mit Phenylmagnesiumbromid entsteht α.β.β-Triphenyl-propiophenon.

o-Tolylester $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von α-Phenyl-zimtsäure in Chloroform oder Benzol mit o-Kresol bei Gegenwart von P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* **32** I, 181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

Thymylester $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Phenyl-zimtsäure und Thymol in Chloroform bei Gegenwart von P_2O_5 (B., *G.* **32** I, 181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80—81°.

Mono-[α-phenyl-cinnamat] des Resorcins $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Resorcin auf α-Phenyl-zimtsäure in Toluol bei Gegenwart von P_2O_5, neben geringen Mengen des Bis-[α-phenyl-cinnamats] (s. u.) (B., *G.* **32** I, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°.

Bis-[α-phenyl-cinnamat] des Resorcins $C_{36}H_{26}O_4 = [C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. α-Phenyl-zimtsäure auf 1 Mol.-Gew. Resorcin in Toluol bei Gegenwart von P_2O_5 (B., *G.* **32** I, 183). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 162°.

Bis-[α-phenyl-cinnamat] des Hydrochinons $C_{36}H_{26}O_4 = [C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Aus α-Phenyl-zimtsäure und Hydrochinon in Toluol bei Gegenwart von P_2O_5, neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 160° (B., *G.* **32** I, 184). — Nadeln (aus Benzol). F: 126—127°.

Mono-[α-phenyl-cinnamat] des Pyrogallols $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus α-Phenyl-zimtsäure und Pyrogallol in Toluol bei Gegenwart von P_2O_5 (B., *G.* **32** I, 185). — Nadeln (aus Benzol). F: 159°.

α-Phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylcyanid mit je 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und festem Natriumhydroxyd auf 170° (V. MEYER, JANSSEN, *A.* **250**, 129). Entsteht auch aus Benzalchlorid, Benzylcyanid und festem Natriumhydroxyd (V. ME., NEURE, *A.* **250**, 155). Aus 10 g Benzylcyanid mit 9,5 g Benzaldehyd und 5 ccm einer 20%igen alkoh. Natriumäthylatlösung (V. ME., *A.* **250**, 124; V. ME., FROST, *A.* **250**, 157). Aus 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd unter Einw. von Piperidin (KNOEVENAGEL, D. R. P. 94132; *C.* **1898** I, 228). Aus dem Dinitril der höherschmelzenden Dibenzyl-α.α'-dicarbonsäure (Syst. No. 993) durch Erhitzen mit Alkohol auf 180° im geschlossenen Rohr (KN., CHALANAY, *B.* **25**, 297) oder durch Erhitzen mit $^1/_{20}$ Tl. Palladiummohr auf 230—250° unter 100—110 mm Druck (KN., BERGDOLT, *B.* **36**, 2861). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch gleicher Volume Benzaldehyd, Benzylcyanid und Alkohol mit einigen Kubikzentimetern konz. Natronlauge (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 454). — Blättchen (aus Alkohol). F: 86°; Kp: 359—360° (korr.) (V. ME., FROST). Unlöslich in kaltem und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, CS_2, Benzol und heißem Alkohol (V. ME., FROST). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen Dibenzyl und γ-Amino-α.β-diphenyl-propan (Syst. No. 1734) (FREUND, REMSE, *B.* **23**, 2859). Mit Brom entsteht α.β-Dibrom-α.β-diphenyl-propionsäure-nitril (V. ME., FROST). Verlauf der Addition von Brom in CCl_4: BAUER, MOSER, *B.* **40**, 921. Beim Eintragen in gekühlte rauchende Salpetersäure entsteht 4-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäurenitril (FREUND, *B.* **34**, 3105). Wird von alkoh. Kali zu α-Phenyl-trans-zimtsäure verseift (V. ME., FROST). Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem KCN in alkoh. Lösung ein Gemisch der Dinitrile der beiden stereoisomeren Dibenzyl-α.α'-dicarbonsäuren (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 998, 1003; vgl. auch KNOEVENAGEL, SCHLEUSSNER, *B.* **37**, 4067). Vereinigt sich bei

Gegenwart von etwas Natriumäthylat mit Benzylcyanid zum α.β.α'-Triphenyl-glutarsäure-dinitril (Syst. No. 997) (HENZE, *B.* **31**, 3060). Bei der Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid entstehen zwei stereoisomere α.β-Diphenyl-n-valeriansäure-nitrile (KOHLER, *Am.* **35**, 391). Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid werden Benzaldesoxybenzoin (Bd. VII, S. 531) und α.β.β-Triphenyl-propionitril erhalten (KO., *Am.* **35**, 400).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, α-Phenyl-cis-zimtsäure, Allo-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{array}{c} H\cdot C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$. Zur Konfiguration vgl. BAKUNIN, *G.* **30** II, 353 [1]). — *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben der als Hauptprodukt gebildeten α-Phenyl-trans-zimtsäure bei 6-stdg. Erwärmen von Benzaldehyd, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 190—200° im CO_2-Strom (BAKUNIN, *G.* **31** II, 77; vgl. *G.* **27** II, 48). — Nädelchen (durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure). F: 137° (B., *G.* **31** II, 78), 137—138° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 89). Löst sich in Wasser leichter als die höherschmelzende Form (B., *G.* **27** II, 55). — Einw. von P_2O_5: B., *G.* **30** II, 354; **31** II, 78. Wird bei 1-stdg. Kochen mit 3%igem methylalkoholischem Chlorwasserstoff nur zum geringen Teil verestert (S., L., *Soc.* **73**, 92). Geschwindigkeit der Esterifizierung durch Methylalkohol + HCl bei 15°: S., ROBERTS, *Soc.* **87**, 1852. Beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol entsteht das Anilinsalz (B., *G.* **27** II, 53). — $Ba(C_{15}H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$. Krystallinisch (B., *G.* **27** II, 52). — $Ba(C_{15}H_{11}O_2)_2 + 5 H_2O$. Prismen. Verliert das Wasser bei 80° (B., *G.* **27** II, 52).

c) ***Substitutionsprodukte der α-Phenyl-zimtsäuren*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Wo über die sterische Konfiguration der unter c zusammengestellten Verbindungen keine besonderen Angaben gemacht sind, sollen die mit „Zimtsäure" gebildeten Bezeichnungen keine bestimmte Konfiguration ausdrücken.

α-[4-Chlor-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}NCl = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-benzylcyanid und Benzaldehyd in Alkohol bei Zusatz von etwas Alkali (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 189). — Prismen (aus Alkohol). F: 112,5°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther.

4-Chlor-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}NCl = C_6H_4Cl\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-benzaldehyd und Benzylcyanid in Alkohol mit etwas alkoh. Natriumäthylat (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 281). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108°. — Gibt mit Natrium in siedendem Alkohol Dibenzyl. Läßt sich durch alkoh. Kali nicht verseifen.

α-[4-Brom-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}NBr = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4Br)\cdot CN$. *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Brom-benzylcyanid mit etwas alkoh. Natriumäthylat (V. MEYER, FROST, *A.* **250**, 161). — Blättchen (aus Alkohol). F: 111—112°.

β-Brom-α-phenyl-trans-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CBr:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dibrom-α-phenyl-hydrozimtsäure-methylester in warmem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (MÜLLER, *B.* **26**, 663). — Nadeln. F: 70°. Äußerst löslich in Alkohol und Äther. — Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht α-Phenyl-trans-zimtsäure-methylester. Beim Erwärmen mit alkoh. Kali entsteht α-Phenyl-trans-zimtsäure.

α-[2-Nitro-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-nitro-phenylessigsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Acetanhydrid bei 150° (BORSCHE, *B.* **42**, 3601). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Nitro-phenylessigsäure im geschlossenen Rohr bei 205° (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 181). Man erhitzt 4-Nitro-phenylessigsäure-äthylester mit Benzaldehyd und Piperidin auf ca. 160° und verseift das Reaktionsprodukt durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser (BORSCHE, *B.* **42**, 3597). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 224,5°; löslich in Äther, heißem Benzol, Alkohol, Eisessig (v. WA., WE.). — Beim Erhitzen auf 260° entsteht kein 4-Nitro-stilben (v. WA., WE.). — $AgC_{15}H_{10}O_4N$ (v. WA., WE.).

α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure mit Methylalkohol + HCl (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure-äthylester $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure mit Alkohol + HCl (v. WA., WE., *J. pr.* [2] **61**, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86°.

---

[1]) Vgl. die Fußnote S. 691.

α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylcyanid in wenig Alkohol erst mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und dann bei 50—55° mit Natriumäthylat bis zur eintretenden Blaufärbung (REMSE, *B.* 23, 3134). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = \begin{array}{c} O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$. Zur Konfiguration vgl. BAKUNIN, *G.* 25 I, 141; 27 II, 36, 48. — *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. phenylessigsaurem Natrium und der 4-fachen Menge des angewandten Aldehyds an Essigsäureanhydrid auf 160°; man reinigt die Säure durch Überführung in das Bariumsalz (OGLIALORO, ROSINI, *G.* 20, 396; BAKUNIN, *G.* 25 I, 137; vgl. auch B., *G.* 31 II, 80); daneben entsteht die niedrigerschmelzende Form (B., *G.* 25 I, 138). — *Darst.* Durch ca. 5-stdg. Erhitzen von 15 Tln. 2-Nitro-benzaldehyd mit 16 Tln. phenylessigsaurem Natrium (bei 130° getrocknet), 2 Tln. geschmolzenem Zinkchlorid und 180 Tln. Essigsäureanhydrid auf 120°; man behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und reinigt die Säure durch Krystallisation aus Toluol (PSCHORR, *B.* 29, 497). — Strohgelbe Kryställchen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (SCACCHI, *G.* 25 I, 310; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 207). F: 195—196° (O., R.; B., *G.* 25 I, 138). Schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, leichter in Alkohol; schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Chloroform, ziemlich in Äther und Benzol (O., R.); löslich in 14 Tln. heißem, fast unlöslich in kaltem Toluol (P.). — Reduktion mit $FeSO_4$ und überschüssigem Ammoniak führt zu 2-Amino-α-phenyl-zimtsäure (P.). Gibt durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh. Lösung bei ca. 50° und Zusatz von Salzsäure zum Reaktionsprodukt 3-Phenyl-dihydrocarbostyril $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ NH\cdot CO \end{array}\right.$ (Syst. No. 3187) (O., R.). Durch Kochen der Chloroform-Lösung mit P_2O_5 entsteht zunächst das Anhydrid (S. 695), bei längerer Einw. 7-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 499) (B., *G.* 30 II, 348; B., PARLATI, *G.* 36 II, 276). 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure wird bei 1-stdg. Kochen mit 3%igem methylalkoholischer Salzsäure zu ca. 3/4 verestert (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 73, 92). — $NaC_{15}H_{10}O_4N + 5H_2O$ (B., *G.* 25 I, 154). Strohgelbe Tafeln (aus Wasser). Triklin pinakoidal (SCACCHI, *G.* 25 I, 317; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 208). Verliert das Wasser bei 80—90° (B.). — $AgC_{15}H_{10}O_4N$. Gelblichweiß. Schwer löslich in Wasser (B., *G.* 25 I, 170). — $Ba(C_{15}H_{10}O_4N)_2$. Scheidet sich beim Abkühlen der heißen konz. wäßr. Lösung in strohgelben Nadeln mit $5H_2O$, beim Stehen der verd. Lösung in Nadeln mit $8H_2O$ ab (B., *G.* 25 I, 158).

2-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure, Allo-2-nitro-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = \begin{array}{c} H\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$. Zur Konfiguration vgl. BAKUNIN, *G.* 25 I, 141; 27 II, 36, 48). — *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Strohgelbe kurze Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (SCACCHI, *G.* 25 I, 312; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 208). F: 146—147° (B., *G.* 25 I, 139). — Wird durch Jod nicht in die höherschmelzende stereoisomere Säure verwandelt (B., *G.* 27 II, 34). Beim Kochen der Chloroformlösung mit P_2O_5 entsteht rasch 7-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 499) (B., *G.* 30 II, 348). Wird beim Kochen mit 3%igem methylalkoholischem Chlorwasserstoff viel schwerer esterifiziert als die höherschmelzende Form (s. o.) und kann auf Grund dieses Verhaltens von letzterer getrennt werden (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 73, 92).

2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure und Methyljodid in siedendem Methylalkohol (BAKUNIN, *G.* 25 I, 172). Aus der Säure mit Methylalkohol + HCl (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 73, 89). — Strohgelbe Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (SCACCHI, *G.* 25 I, 322). F: 75—76° (B.).

2-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure und Methyljodid in siedendem Methylalkohol (BAKUNIN, *G.* 25 I, 173). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95°.

2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-äthylester $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit Alkohol + HCl (BAKUNIN, PARLATI, *G.* 36 II, 274). Bildet sich als Nebenprodukt beim Umkrystallisieren des Anhydrids (S. 695) aus Alkohol (B., P.). — Prismen (aus Petroläther). F: 59°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-o-tolylester $C_{22}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen der 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure

mit o-Kresol bei Gegenwart von P_2O_5 in Chloroform (B., *G.* **32** I, 179). — Strohgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 97—98°. Ziemlich löslich in Alkohol.

Anhydrid der 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{30}H_{20}O_7N_2$ = $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO]_2O$. *B.* Aus 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mittels P_2O_5 in Chloroformlösung (B., *G.* **30** II, 349). — Strohgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 126° (B., PARLATI, *G.* **36** II, 273). Schwer löslich in heißem Alkohol (B., P.). Kryoskopisches Verhalten in Veratrol: B., *G.* **30** II, 364. — Liefert mit $Ba(OH)_2$ 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure zurück (B., *G.* **30** II, 349).

2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-chlorid $C_{15}H_{10}O_3NCl$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus der 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure in Benzollösung durch PCl_5 (B., PARLATI, *G.* **36** II, 279). — F: 100°.

2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd mit Benzylcyanid und Natriumäthylat (V. MEYER, FROST, *A.* **250**, 160). — Gelbe Nadeln. F: 127—128° (V. M., F.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Amino-3-phenyl-chinolin (Syst. No. 3400) (PSCHORR, WOLFES, *B.* **32**, 3402). Addiert in CCl_4-Lösung im Dunkeln ca. 4%, bei Belichtung 34% Brom (BAUER, MOSER, *B.* **40**, 923). Beim Erwärmen mit wäßr.-alkoh. Kalilauge entsteht N-Benzoyl-anthranilsäure (P., W.).

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. BAKUNIN, *G.* **27** II, 36. — *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 200° im CO_2-Strom entsteht ein zu ca. $^2/_3$ aus der niedrigerschmelzenden Form und zu ca. $^1/_3$ aus der höherschmelzenden Form bestehendes Säuregemisch; beim Ansäuern der Lösung der Natriumsalze fällt zuerst die niedrigerschmelzende Säure aus; die höherschmelzende wird in Form ihres Anilinsalzes gereinigt (BAKUNIN, *G.* **31** II, 82; vgl. *G.* **25** I, 142). — Strohgelbe Prismen (aus Äther). Triklin pinakoidal (SCACCHI, *G.* **25** I, 313; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 209). F: 181—182° (B., *G.* **25** I, 142). Äußerst leicht löslich in siedendem, weniger leicht in kaltem Alkohol, ziemlich in Chloroform, Benzol, Äther, CS_2, Petroläther (B., *G.* **25** I, 146). — Wird durch Sonnenlicht zum Teil in die höherschmelzende Form umgelagert; diese partielle Umlagerung erfolgt auch in alkoh. Lösung in Gegenwart von Kohle, während sie in Gegenwart von Jod gänzlich oder fast gänzlich ausbleibt (B., *G.* **27** II, 39). Liefert in Chloroform mit P_2O_5 das Anhydrid (S. 696) (B., *G.* **30** II, 352). — Wird bei 1-stdg. Kochen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure zu ca. $^3/_4$ verestert (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92). — $NaC_{15}H_{10}O_4N + 6H_2O$. Strohgelbe Nädelchen (B., *G.* **25** I, 156). — $AgC_{15}H_{10}O_4N$. Weißes Pulver (B., *G.* **25** I, 171). — $Ba(C_{15}H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$. Strohgelbe Nädelchen (B., *G.* **25** I, 165).

3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure, Allo-3-nitro-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N$ = $\begin{matrix} H\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. BAKUNIN, *G.* **27** II, 36, 41. — *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Nädelchen (aus Alkohol). F: 195—196° (B., *G.* **25** I, 145). Etwas löslicher in Alkohol usw. als das Stereoisomere (B., *G.* **25** I, 146). — Wird durch direktes Sonnenlicht teilweise in die stereoisomere Säure verwandelt (B., *G.* **27** II, 39). Liefert beim Erwärmen mit P_2O_5 in Chloroform zunächst ihr Anhydrid (S. 696), dann 4 oder 6-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 499) (B., *G.* **30** II, 347; **31** II, 83). Wird durch Kochen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure viel schwerer verestert als die niedrigerschmelzende Form (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92). — $Ba(C_{15}H_{10}O_4N)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Citronengelbe Prismen (aus Wasser) (B., *G.* **25** I, 166). Triklin pinakoidal (SCACCHI, *G.* **25** I, 318; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 210).

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit Methylalkohol + HCl (BAKUNIN, *G.* **25** I, 174; SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 90). Aus dem Silbersalz und Methyljodid in Methylalkohol (B.). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Äther). Monoklin prismatisch (SCACCHI, *G.* **25** I, 322; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 210). F: 78—79° (B.), 72° (S., L.). Löslich in Petroläther (B.).

3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure und Methyljodid (BAKUNIN, *G.* **25** I, 174). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115—116°. Löslich in heißem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-o-tolylester $C_{22}H_{17}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen der 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit o-Kresol und P_2O_5 in Benzol (BAKUNIN, *G.* **32** I, 180). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 118—120°.

3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-o-tolylester $C_{22}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen der 3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure mit o-Kresol und P_2O_5 in Chloroform (B., *G.* **32** I, 180). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84°.

Anhydrid der 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{30}H_{20}O_7N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO]_2O$. *B.* Aus der 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure in Chloroform mittels P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 353). — Strohgelbe Nädelchen (aus Aceton). F: 151°; schwer löslich in Petroläther, ziemlich in Benzol und Aceton (B., *G.* **30** II, 353). Kryoskopisches Verhalten in Veratrol: B., *G.* **30** II, 364.

Anhydrid der 3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure $C_{30}H_{20}O_7N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO]_2O$. *B.* Aus der 3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure in Chloroform mit P_2O_5 (B., *G.* **31** II, 83). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 129°.

3-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd mit Benzylcyanid und Natriumäthylat (V. MEYER, FROST, *A.* **250**, 160). — Gelb, krystallinisch. F: 133—134°.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. BAKUNIN, *G.* **27** II, 36. — *B.* Entsteht neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form durch Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (B., *G.* **25** I, 146), am besten im CO_2-Strom (B., *G.* **31** II, 83). Man trennt die Säuren durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol (B., *G.* **25** I, 147). — Strohgelbe Prismen oder Nädelchen (aus Alkohol). F: 213—214° (B., *G.* **25** I, 146). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Wasser (B., *G.* **25** I, 147). — Durch Reduktion mit Natriumamalgam erhält man 4-Amino-α-phenylhydrozimtsäure (Syst. No. 1907) (B., *G.* **25** I, 183). Beim Kochen der Lösung in Chloroform mit P_2O_5 entsteht zunächst das Anhydrid (S. 697), bei weiterer Einw. 5-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 498) (B., *G.* **30** II, 352). Bei 1-stdg. Kochen mit 3°/₀iger methylalkoholischer Salzsäure wird die Säure zu ca. $^3/_4$ verestert (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92). — $NaC_{15}H_{10}O_4N + 4H_2O$. Kanariengelbe Nadeln (aus Wasser) (B., *G.* **25** I, 157). — $AgC_{15}H_{10}O_4N + H_2O$. Blättchen (B., *G.* **25** I, 171). — $Ba(C_{15}H_{10}O_4N)_2 + H_2O$. Strohgelbe Täfelchen (aus Wasser) (B., *G.* **25** I, 167). Monoklin prismatisch (SCACCHI, *G.* **25** I, 321; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 211).

4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure, Allo-4-nitro-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = \begin{matrix} H\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. BAKUNIN, *G.* **27** II, 36, 41. — *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Gelbe pleochroitische (gelb-grüngelb) Prismen (aus wasserhaltigem Alkohol) mit 1 Mol. H_2O (B., *G.* **25** I, 147); rhombisch (SCACCHI, *G.* **25** I, 315; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 212); krystallisiert aus absol. Alkohol mit $^1/_2$ Mol. Alkohol, aus Benzol in strohgelben Blättchen mit $^1/_4$ Mol. Benzol (B., *G.* **25** I, 152). Sintert, frei von Lösungsmitteln, bei 138°, F: 140—143° (B., *G.* **25** I, 150); F: 144° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 90). Sehr leicht löslich in Alkohol (B., *G.* **25** I, 152), löst sich auch in den übrigen Mitteln etwas leichter als die höherschmelzende Form (B., *G.* **25** I, 147). — Wird durch Sonnenlicht in die stereoisomere Säure verwandelt (B., *G.* **27** II, 37). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 4-Amino-α-phenyl-hydrozimtsäure (B., *G.* **27** II, 40). Beim Kochen der Lösung in Chloroform mit P_2O_5 entsteht zunächst das Anhydrid (S. 697), bei weiterer Einw. 5-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) (B., *G.* **30** II, 343). Wird beim Kochen mit 3°/₀iger methylalkoholischer Salzsäure viel schwerer verestert als die höherschmelzende Form (S., L.). — $NaC_{15}H_{10}O_4N + 3^1/_2$ (?) H_2O. Tiefgelbe, feine Nadeln (B., *G.* **25** I, 157). — $AgC_{15}H_{10}O_4N$. Kanariengelbes Pulver (B., *G.* **25** I, 172). — $Ba(C_{15}H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$. Goldglänzende Nadelbüschel (B., *G.* **25** I, 168).

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit $CH_3\cdot OH + HCl$ (BAKUNIN, *G.* **25** I, 175; SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 90). Aus dem Silbersalz mit CH_3I (B.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (SCACCHI, *G.* **25** I, 324; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 211). F: 141—142° (B.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser (B.).

4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure mit CH_3I (B., *G.* **25** I, 176). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 147—148,5°.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-phenylester $C_{21}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der in Chloroform gelösten 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit Phenol und P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 356). — Strohgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176°;

löslich in Chloroform und Benzol (B., *G.* **30** II, 357). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: B., *G.* **30** II, 364.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-o-tolylester $C_{22}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen der 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure in Chloroform mit o-Kresol und P_2O_5 (B., *G.* **32** I, 180). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°.

4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-o-tolylester $C_{22}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen der 4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure in Chloroform, Benzol oder Toluol mit o-Kresol bei Gegenwart von P_2O_5 (B., *G.* **32** I, 180). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-α-naphthylester $C_{25}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erwärmen der 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit α-Naphthol und P_2O_5 in Chloroform (BAKUNIN, BARBERIO, *G.* **33** II, 475). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-ester des x-Benzyl-naphthols-(1) $C_{32}H_{23}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure und x-Benzyl-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 710) in Chloroform mit P_2O_5 (BAKUNIN, BARBERIO, *G.* **33** II, 475). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 155—156°.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-ester des x-Benzyl-naphthols-(2) $C_{32}H_{23}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure und x-Benzyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 711) in Benzol mit P_2O_5 (BAKUNIN, ALTIERI, *G.* **33** II, 492). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Aceton.

Anhydrid der 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{30}H_{20}O_7N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: C(C_6H_5)\cdot CO]_2O$. *B.* Aus 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure in Chloroform mittels P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* **30** II, 352). — Strohgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 162°; ziemlich löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther (B., *G.* **30** II, 352). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: B., *G.* **30** II, 364.

Anhydrid der 4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure $C_{30}H_{20}O_7N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: C(C_6H_5)\cdot CO]_2O$. *B.* Man gibt zu der zum Sieden erhitzten Lösung der 4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure in Chloroform allmählich P_2O_5 (B., *G.* **30** II, 344). — Strohgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 182° (B., *G.* **30** II, 344). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: B., *G.* **30** II, 364.

4-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd mit Benzylcyanid und Natriumäthylat (V. MEYER, FROST, *A.* **250**, 161). — Orangerotes Pulver. F: 117—118°. — Verbindet sich nicht mit Brom.

4-Chlor-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-benzaldehyd und 4-Nitro-benzylcyanid mit alkoh. Natriumäthylat bei 40° (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 282). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 180°.

2-Nitro-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und 4-Chlor-benzylcyanid in Alkohol durch Alkali (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 191). — Hellgrüne haarförmige Aggregate. F: 161°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

3-Nitro-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Chlor-benzylcyanid in Alkohol mit Alkali (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 192). — Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 191°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig.

4-Nitro-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH: C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Chlor-benzylcyanid in Alkohol durch Alkali (v. W., WE., *J. pr.* [2] **61**, 192). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 166°. Löslich in heißem Alkohol.

2-Nitro-α-[4-brom-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{10}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4Br)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 4-brom-phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (PSCHORR, SCHÜTZ, *B.* **39**, 3117). — Schwachgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 187°.

2-Nitro-α-[2-nitro-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{10}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 2-nitro-phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid (PSCHORR, *B.* **39**, 3120). — Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 207° (korr.). — Läßt sich durch Behandlung mit Ferrosulfat und Ammoniak und Ansäuern der Lösung in 3-[2-Amino-benzal]-oxindol $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ NH\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 3427) überführen.

2-Nitro-α-[2-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Zutropfen von Natriumäthylatlösung zu einer gekühlten Lösung von 2-Nitro-benzylcyanid und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (FREUND, *B.* **34**, 3107). — Krystalle (aus Eisessig). F: 169—171°.

3-Nitro-α-[3-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Zufügen von wenig Natriumäthylat zu einer alkoh. Lösung von 3-Nitro-benzylcyanid und 3-Nitro-benzaldehyd (FREUND, *B.* **34**, 3106). — Bräunliche Krystalle (aus Eisessig). F: 204°.

2-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd, 4-Nitro-benzylcyanid und Natriumäthylat (REMSE, *B.* **23**, 3134). Aus 4.2'-Dinitro-α'-oxy-α-cyan-dibenzyl (Syst. No. 1089) durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen, sowie durch Behandeln der alkoh. Lösung mit Natriumäthylat (FREUND, *B.* **34**, 3107). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 184—185° (R.). Löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (R.). — Wird durch Sn + HCl in 2-Amino-3-[4-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3413) übergeführt (F.).

3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd mit 4-Nitro-benzylcyanid und Natriumäthylat (REMSE, *B.* **23**, 3135). — Gelblichweiße Nadeln (aus Eisessig). F: 195°. Löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus 4-Nitro-phenylessigsäure-äthylester mit 4-Nitro-benzaldehyd und wenig Piperidin bei ca. 160°; man verseift ihn mit konz. Schwefelsäure (BORSCHE, *B.* **42**, 3598). — Gelbliche Schuppen (aus Essigester). F: 264° (Gasentwicklung).

Äthylester $C_{17}H_{14}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Dunkelgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 164° (B., *B.* **42**, 3598).

4-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Eintragen von α-Phenyl-zimtsäure-nitril (S. 692) in die 9-fache Menge gekühlter rauchender Salpetersäure (FREUND, *B.* **34**, 3105). Durch Zufügen eines Tropfens Natriumäthylatlösung zu einer alkoh. Lösung von 4-Nitro-benzylcyanid und 4-Nitro-benzaldehyd (F.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 215°.

4-Nitro-α-[2.4-dinitro-phenyl]-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{11}O_8N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäure-methylester, 4-Nitro-benzaldehyd und Piperidin bei 150° (BORSCHE, *B.* **42**, 1317). — Hellbraune Nädelchen (aus Äthylacetat + Alkohol). F: 169—170°.

2. ***Stilben-carbonsäure-(2), α-Phenyl-β-[2-carboxy-phenyl]-äthylen, 2-Styryl-benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man dampft eine Lösung von 3-Benzyl-phthalid $C_6H_4<\substack{CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CO}>O$ (Syst. No. 2467) in Kalilauge bei 150° ein und erhitzt die zähe Masse ca. 1 Stunde auf 212° (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 2506). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158—160°; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$ (G., P.). — Addiert 1 Mol. Brom unter Bildung von [Stilben-carbonsäure-(2)]-dibromid (S. 679) (LEUPOLD, *B.* **34**, 2829). Salpetrige Säure erzeugt [Stilben-carbonsäure-(2)]-dinitrür (s. u.) und 3-[α-Nitro-benzal]-phthalid (Syst. No. 2468) (L.). Konz. Schwefelsäure bewirkt Umlagerung zum Lacton $C_6H_4<\substack{CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ CO - O}$ (Syst. No. 2467) (L.). — $NH_4C_{15}H_{11}O_2 + H_2O$. Prismen (L.). — $AgC_{15}H_{11}O_2$. Nadeln (aus Wasser) (L.).

[Stilben-carbonsäure-(2)]-dinitrür $C_{15}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Benzollösung der Stilben-carbonsäure-(2); daneben entsteht 3-[α-Nitro-benzal]-phthalid (LEUPOLD, *B.* **34**, 2829). — Weißes Krystallmehl. F: 123° (Zers.). Beginnt schon bei 70° sich zu zersetzen. — Beim Erhitzen auf 130° entstehen Benzaldehyd, Phthalsäure und Benzalphthalid. Durch Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade und nachfolgendes Kochen mit Wasser wird 3-[α-Nitro-benzal]-phthalid gebildet.

4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-nitril, 4-Nitro-2-cyan-stilben $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methyl-benzonitril und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 120—140° (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2296). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 142°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, löslich in kaltem Benzol, wenig löslich in Äther.

3. ***Stilben-carbonsäure-(4), α-Phenyl-β-[4-carboxy-phenyl]-äthylen, 4-Styryl-benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-4-cyan-stilben durch Erhitzen mit 20%/₀iger alkoh. Kalilauge (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2295). Aus 3-Nitro-4-methyl-benzoesäureester und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 140—160° (U., G.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 236°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, Eisessig, Benzol. Die Lösungen in Alkalien sind gelb gefärbt.

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Nitro-4-cyan-stilben $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzonitril und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 140°—160° (U., G., *B.* **41**, 2294). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 170°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

4. ***β.β-Diphenyl-äthylen-α-carbonsäure, β.β-Diphenyl-acrylsäure, β-Phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CO_2H$. *B.* α-Brom-β.β-diphenyl-propionsaures Kalium oder α-Brom-α-benzhydryl-malonsäure-diäthylester wird in kleinen Mengen einer siedenden Lösung von überschüssigem Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol zugesetzt (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 34; KOHLER, *Am.* **34**, 138). Durch 3-stdg. Kochen von β-Oxy-β-phenyl-hydrozimtsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RUPE, BUSOLT, *B.* **40**, 4539). — Krystallblättchen (aus Alkohol). F: 162° (R., B.). Unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar (R., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser (R., B.), schwer löslich in Ligroin (K., H.). — Mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung erhält man Benzophenon (K., H.; R., B.). — Ammoniumsalz. Nädelchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich (R., B.). — Calciumsalz. Nadeln (R., B.).

[l-Menthyl]-ester $C_{25}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt β-Phenyl-zimtsäure mit PCl_5 in Benzol in das Chlorid über und setzt dieses mit l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin um (RUPE, *A.* **369**, 315, 328). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 66—67°. $[\alpha]_D^{20}$: −37,92° (in Benzol; p = 9,92).

Nitril $C_{15}H_{11}N = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CN$. *B.* Entsteht neben β-Phenyl-α-cyan-zimtsäure, wenn konz. wäßr. Kalilauge in der Kälte auf in wenig absol. Alkohol suspendierten α-Brom-β.β-diphenyl-α-cyan-propionsäureester einwirkt (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 343). — Schwachgelbe Nadeln (aus gekühltem Methylalkohol). F: 49° (K., R.). — Bei der Einw. von $C_6H_5\cdot MgBr$ entsteht β-Phenyl-chalkon (Bd. VII, S. 531) (K., *Am.* **35**, 403).

5. ***Anthracen-dihydrid-(9.10)-carbonsäure-(1), 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 4 g des Lactons der Benzhydrol-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 2619) mit 5—6 g 50%/₀iger Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor 8 Stdn. auf 180—190° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 256). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 209°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther. — Geht durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Anthrachinon-carbonsäure-(1) über.

6. ***Anthracen-dihydrid-(x.x)-carbonsäure-(2), x.x-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_{14}H_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoh. Lösung von Anthracen-carbonsäure-(2) (S. 705) mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Neutralisieren des Natrons durch Essigsäure (BÖRNSTEIN, *B.* **16**, 2612). — Blättchen (aus Alkohol mit Wasser). F: 203°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Mitteln; die Lösungen fluorescieren schwach blau. Die Salze der Alkalien sind leicht, jene der Erden schwer löslich in Wasser.

4. Carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***α.γ-Diphenyl-α-propylen-β-carbonsäure, α-Benzyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd mit hydrozimtsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 160° (OGLIALORO, *G.* **20**, 163). Beim Erhitzen von Phenylsulfon-dibenzyl-essigsäure-äthylester (Syst. No. 1089) mit alkoh. Kali auf 160° (MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 69). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 157° (M., P.), 158° (O.), 158° bis 159° (SCHMID, *J. pr.* [2] **62**, 546). Unlöslich in Wasser und Ligroin, mäßig löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (M., P.). — Wird von Natriumamalgam in Dibenzylessigsäure übergeführt (M., P.). Beim Erhitzen mit HBr in Eisessig im geschlossenen Rohr entsteht Benzyl-[α-brom-benzyl]-essigsäure (S. 683) (DIECKMANN,

Kämmerer, *B.* **39**, 3048). Konz. Schwefelsäure kondensiert zu 2-Benzal-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 499) (Sch.). — $NaC_{16}H_{13}O_2$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (M., P.).

2. ***β.γ-Diphenyl-β-propylen-α-carbonsäure, β.γ-Diphenyl-vinylessigsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch ca. 15-stdg. Erhitzen von 21,8 g trocknem phenylbernsteinsaurem Natrium mit 10,6 g Benzaldehyd und 10,2 g Essigsäureanhydrid auf 125—130° (Fichter, Latzko, *J. pr.* [2] **74**, 330). Aus Phenylbernsteinsäureester und Benzaldehyd in Äther mit Natriumäthylat; daneben entsteht die niedrigerschmelzende Form (F., L.). — Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 172—173°; leicht löslich in Äther, Benzol, CS_2, Chloroform, schwer in Wasser und Petroläther. — Gibt mit HBr in Eisessig γ-Brom-β.γ-diphenyl-buttersäure. Liefert beim Kochen mit NaOH β.γ-Diphenyl-crotonsäure. — $Ca(C_{16}H_{13}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{16}H_{13}O_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Stäbchen.

b) Niedrigerschmelzende Form, Allo-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 142° (Fichter, Latzko, *J. pr.* [2] **74**, 331). — Liefert beim Kochen mit NaOH β.γ-Diphenyl-crotonsäure. — $Ca(C_{16}H_{13}O_2)_2 + C_{16}H_{14}O_2 + 7H_2O$. Nadeln aus Wasser.

3. ***β.γ-Diphenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β.γ-Diphenyl-crotonsäure, β-Benzyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus beiden Formen der β.γ-Diphenyl-vinylessigsäure durch 24-stdg. Kochen mit überschüssiger 20%iger Natronlauge (Fichter, Latzko, *J. pr.* [2] **74**, 331). — Wasserfreie Nadeln (aus Äther-Petroläther); Blättchen (aus Wasser) mit 1 Mol. H_2O, das bei 125° entweicht. Schmilzt bei 130—131°.

4. ***2-Methyl-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-o-tolyl-äthylen-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-o-tolyl-acrylsäure, α-o-Tolyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Nitro-α-o-tolyl-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von o-tolylessigsaurem Natrium mit 2-Nitro-benzaldehyd und Acetanhydrid auf 100° (Pschorr, *B.* **39**, 3110). — Nadeln (aus Eisessig). F: 168° (korr.). Löslich in 5 Tln. Eisessig.

5. ***4-Methyl-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-p-tolyl-äthylen-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-p-tolyl-acrylsäure, α-p-Tolyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Nitro-α-p-tolyl-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit p-tolylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid auf 100° (Pschorr, *B.* **39**, 3112). — Gelbliche Täfelchen (aus Alkohol). F: 204° (korr.).

6. ***4-Methyl-stilben-α'-carbonsäure, α-Phenyl-β-p-tolyl-äthylen-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-p-tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{16}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Benzylcyanid in Alkohol mit Natriumäthylat (Bistrzycki, Stelling, *B.* **34**, 3089). — Prismen (aus Alkohol), die sich beim Schütteln in Tafeln umwandeln. F: 61°. Leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Benzol.

7. ***2'-Methyl-stilben-carbonsäure-(2), β-[2-Carboxy-phenyl]-α-o-tolyl-äthylen*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der durch Reduktion von 2'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ erhältlichen, nicht rein isolierten α-Oxy-2'-methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1089) durch 5-stdg. Erhitzen auf ca. 200° (Bethmann, *B.* **32**, 1108). Analog aus dem Kaliumsalz der α'-Oxy-2'-methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2) (B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leichter in warmem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, ziemlich leicht in CS_2, Chloroform und Essigester. — $Cu(C_{16}H_{13}O_2)_2$. Grüne Säulen (aus Äther), die sich gegen 120° verfärben und bei ca. 150° unter Aufschäumen schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol, grün löslich in Äther.

8. ***3'-Methyl-stilben-carbonsäure-(2), β-[2-Carboxy-phenyl]-α-m-tolyl-äthylen*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der α-Oxy-3'-methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1089) durch 1-stdg. Erhitzen auf 215° (Lieck, *B.* **38**, 3854). — Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, unlöslich in Ligroin. — $AgC_{16}H_{13}O_2$. Weißer Niederschlag.

9. ***γ.γ-Diphenyl-α-propylen-α-carbonsäure, γ.γ-Diphenyl-crotonsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

α.β-Dichlor-γ.γ-diphenyl-crotonsäure $C_{16}H_{12}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mucochlorsäure (Bd. III, S. 727) oder Mucochlorylchlorid durch Erwärmung der mit CS_2 verd. Lösung in Benzol mit Aluminiumchlorid (DUNLAP, *Am.* **19**, 643). — Prismen (aus Ligroin). F: 152°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Äther und Aceton. — Wird durch Permanganat zu Diphenylessigsäure oxydiert, durch Natriumamalgam zu γ.γ-Diphenyl-buttersäure reduziert. Die Lösung der Säure in Alkalien scheidet bei der Erwärmung ein farbloses Öl ab. — $Ca(C_{16}H_{11}O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$. Mikrokrystalliner, in heißem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — $Ba(C_{16}H_{11}O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in heißem Wasser.

α.β-Dibrom-γ.γ-diphenyl-crotonsäure $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mucobromsäure, aber nicht aus Mucobromylbromid, durch Erwärmung der mit CS_2 verd. Lösung in Benzol mit Aluminiumchlorid (DUNLAP, *Am.* **19**, 646). — Prismen (aus Eisessig). F: 146—147°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2. — Wird aus der kalten alkal. Lösung unverändert ausgeschieden; beim Erwärmen der alkal. Lösung fällt ein farbloses Öl aus. — $AgC_{16}H_{11}O_2Br_2$. Amorph. — $Ca(C_{16}H_{11}O_2Br_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{16}H_{11}O_2Br_2)_2 + 3H_2O$. Mikrokrystalliner Niederschlag. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure (DUNLAP, *Am.* **19**, 647). — Vierseitige Pyramiden (aus Alkohol). F: 79—80°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, CS_2, schwerer in Ligroin.

5. Carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***α.δ-Diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure, α-Phenyl-γ-benzyl-crotonsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 20-stdg. Erwärmen der α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure (S. 702) mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 238). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther. — Reduziert sofort alkal. Permanganatlösung. — $NaC_{17}H_{15}O_2 + 5H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

[d-Amyl]-ester $C_{22}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und aktivem Amylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (RUPE, *A.* **369**, 352). — Flüssig. $[\alpha]_D^{20}$: $+4,84°$ (in Alkohol; p = 9,98).

γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure, „Phenylcinnamenylacrylsäure-dibromid" $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **68**, 521. — *B.* Aus 25 g α-Phenyl-cinnamalessigsäure in 125 g trocknem CS_2 mit 16 g Brom unter Kühlung, am besten im direkten Sonnenlicht (M., L.; vgl. THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 209). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181° (M., L.). Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in den meisten übrigen Mitteln (TH., R.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung (TH., R.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton (M., L.) oder mit Chromsäure neben Benzoesäure geringe Mengen von Benzoylameisensäure (HINRICHSEN, *B.* **37**, 1124; *A.* **336**, 227). Geht durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wieder in α-Phenyl-cinnamalessigsäure über (TH., R.). Durch Einw. von Soda oder Natriumacetat entsteht 2.5-Diphenyl-furandihydrid (Syst. No. 2371), durch Einw. von überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge außerdem δ-Brom-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure (S. 708) (TH., R.). Durch Erhitzen mit Diäthylanilin entsteht Cornicularlacton $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CH:C\cdot C_6H_5 \\ O \text{——} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2469) neben α-Phenyl-cinnamalessigsäure (TH., R.). Gibt bei der Esterifizierung mit Methylalkohol hauptsächlich den Methylester vom Schmelzpunkt 118° (S. 702), daneben aber auch etwas eines isomeren Methylesters vom Schmelzpunkt 134° (s. u.) und etwas amorphen Ester (M., L.).

Methylester einer Carbonsäure $C_{17}H_{14}O_2Br_2$ von ungewisser Konstitution $C_{18}H_{16}O_2Br_2 = C_{16}H_{13}Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben dem als Hauptprodukt entstehenden bei 118° schmelzenden γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure-methylester bei der Esterifizierung der bei 180—181° schmelzenden γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butyen-α-carbonsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **68**, 528). Wird auch (neben flüssigen Produkten) erhalten, wenn man α-Phenyl-cinnamalessigsäure in CS_2 mit Brom behandelt und die neben dem bei 180—181° schmelzenden Dibromid entstehenden amorphen Produkte mit Methylalkohol und Schwefelsäure

esterifiziert (M., L., *J. pr.* [2] **68**, 526). — Sechsseitige Prismen (aus $CH_3 \cdot OH$). F: 133—134°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther. — Liefert mit $KMnO_4$ in Acetonlösung Benzoesäure und Benzoylameisensäuremethylester. Liefert beim Stehen mit methylalkoholischem Kali einen bei 81—82° schmelzenden Brom-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure-methylester (S. 709).

γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure-methylester $C_{18}H_{16}O_2Br_2$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure mit $CH_3 \cdot OH + HCl$ (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 210; MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **68**, 528). Aus α-Phenyl-cinnamalessigsäure-methylester und Brom in Chloroform (M., L.). — Prismen (aus $CH_3 \cdot OH$). F: 118° (M., L.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton entstehen Zimtsäuredibromid, Benzoylameisensäuremethylester und Benzoesäure (M., L.). Liefert beim Stehen mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge δ-Brom-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure-methylester (TH., R.).

γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure, „p-Nitrophenylcinnamenylacrylsäure-dibromid" $C_{17}H_{13}O_4NBr_2$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH: C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln der δ-Phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure mit Brom in CS_2-Lösung (HINRICHSEN, REIMER, *B.* **37**, 1124; *A.* **336**, 218). — Weiße Krystalle. F: 207—209°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren teilweise. Unverändert löslich in Sodalösung, aus der Lösung scheidet sich das Natriumsalz ab.

γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure-methylester $C_{18}H_{15}O_4NBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen der Säure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (HINRICHSEN, REIMER, *A.* **336**, 220, 335). Aus δ-Phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure-methylester und Brom in Chloroform (H., R., *A.* **336**, 220). — Blättchen (aus Alkohol mit Wasser). F: 135—136° (H., R., *A.* **336**, 335). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 4-Nitro-benzoesäure und Zimtsäuredibromid (H., R., *A.* **336**, 335).

γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure-nitril $C_{17}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Bromierung des δ-Phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure-nitrils in CS_2-Lösung (H., R., *A.* **336**, 220). — Strohgelbe Krystalle. F: 179—180°.

2. ***α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure, α-Phenyl-γ-benzyl-vinylessigsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Phenyl-cinnamalessigsäure durch Reduktion mittels Natriumamalgams in mit Eisessig angesäuerter alkoh. Lösung (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 237). — Tafeln (aus Alkohol). F: 101,5°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln (TH., M.). — Geht bei längerem Erwärmen mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad in α.δ-Diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure über (TH., M.). Beim Kochen mit Eisessig + H_2SO_4 erhält man das Lacton der γ-Oxy-α.δ-diphenyl-n-valeriansäure (Syst. No. 2467) (TH., M.). Bei Einw. von Jod auf die Lösung des Natriumsalzes entsteht das Lacton der β-Jod-γ-oxy-α.δ-diphenyl-n-valeriansäure (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 174). — $NaC_{17}H_{15}O_2$. Sehr leicht löslich in Wasser (TH., M.). — $Ca(C_{17}H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (TH., M.).

[d-Amyl]-ester $C_{22}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure und aktivem Amylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (RUPE, *A.* **369**, 352). — Flüssig. $[\alpha]_D^{20}$: + 7,15° (in Alkohol; p = 9,99).

3. ***α.δ-Diphenyl-β-butylen-β-carbonsäure, γ-Phenyl-α-benzyl-crotonsäure, α.β-Dibenzyl-acrylsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-β-butylen-β-carbonsäure, Dibenzalpropionsäuredibromid $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH:C(CHBr \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bildet sich neben dem Lacton der δ-Oxy-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-β-carbonsäure (Syst. No. 2469) beim Eintropfen von Brom in eine Lösung von Dibenzalpropionsäure in Chloroform und ist in den alkoh. Mutterlaugen des Lactons enthalten (THIELE, MAYR, *A.* **306**, 182). — Krystallpulver (aus Benzol). Färbt sich beim Erhitzen gelb und schmilzt bei ca. 194° unter Rotfärbung und Gasentwicklung. Leicht löslich in Aceton und Äther, schwer in Benzol, CS_2, Eisessig, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Geht bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Dibenzalpropionsäure über. Wird durch Sodalösung in der Kälte langsam in das Lacton

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH:C \cdot CHBr \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad O \text{———} CO \end{array}$$

(Syst. No. 2468) und weiterhin in das Lacton

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C:CH \cdot C:CH \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad O \text{——} CO \end{array}$$

(Syst. No. 2469) umgewandelt.

4. ***α.δ-Diphenyl-γ-butylen-β-carbonsäure, γ-Phenyl-α-benzyl-vinylessigsäure, Benzyl-styryl-essigsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dibenzalpropionsäure durch Reduktion mittels Natriumamalgams in mit Eisessig angesäuerter alkoh. Lösung (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 230) oder durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden (METTLER, *B.* **39**, 2942). — Prismen (aus 80%igem Alkohol). F: 124° (TH., MEI.), 125° (MET.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin, unlöslich in Wasser (TH., MEI.). Schwache Säure. — Durch Einw. von Brom entsteht 3-Brom-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), durch Kochen mit Eisessig und H_2SO_4 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (s. u.) (TH., MEI.).

5. ***β.δ-Diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, β-Phenyl-γ-benzal-buttersäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Phenyl-β-styryl-isobernsteinsäure beim Erhitzen auf 175° (REIMER, *Am.* **38**, 232). — Krystalle (aus Ligroin oder 50%igem Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 118°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, siedendem Alkohol, Ligroin, schwer in heißem Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure und Phenylbernsteinsäure.

6. ***γ.δ-Diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, γ-Phenyl-γ-benzal-buttersäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 50-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-phenyl-glutarsaurem Natrium, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 155° (FICHTER, MERCKENS, *B.* **34**, 4177). — Nädelchen (aus Äther-Petroläther). F: 106°. — Liefert mit HBr in Eisessig das Lacton der γ-Oxy-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure (Syst. No. 2467). — $Ca(C_{17}H_{15}O_2)_2 + 1^1/_2$ bis $2H_2O$. Amorpher Niederschlag. — $Ba(C_{17}H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$.

7. ***δ.δ-Diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Glutarsäuredimethylester und $C_6H_5 \cdot MgBr$ (FECHT, *B.* **41**, 2986). — F: 120°. Grünstichig gelb löslich in konz. Schwefelsäure.

8. ***1-Phenyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(3), 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \text{———} CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus der 3-Brom-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (s. u.) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 232). Aus α.δ-Diphenyl-γ-butylen-β-carbonsäure (s. o.) durch Kochen mit Eisessig und H_2SO_4 (TH., M.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 177°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung o-Benzoylbenzoesäure. — $NaC_{17}H_{15}O_2 + 6H_2O$. Nadeln. Nicht sehr schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_{10}H_{10}(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit $CH_3 \cdot OH + HCl$ (TH., M., *A.* **306**, 234). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 82°.

3-Brom-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) $C_{17}H_{15}O_2Br = C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH(C_6H_5) \cdot CHBr \\ CH_2 \text{———} CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus α.δ-Diphenyl-γ-butylen-β-carbonsäure (s. o.) durch Einw. von 2 At.-Gew. Brom in Chloroform bei 0° (TH., M., *A.* **306**, 231). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Geht durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (s. o.) über.

9. ***Distyrensäure*** $C_{17}H_{16}O_2$ [1]. *B.* Entsteht neben α.γ-Diphenyl-α-butylen (Bd. V, S. 647) bei mehrstündigem Kochen von 25 g Zimtsäure mit 100 g H_2SO_4 und 104 g Wasser (FITTIG, ERDMANN, *A.* **216**, 180). — Amorph. Erweicht beim Erwärmen und ist bei 50° völlig geschmolzen. Destilliert fast unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, bedeutend schwerer in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2 und Benzoesäure. Wird von Natriumamalgam und beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure nicht verändert. Verbindet sich nicht direkt mit Brom. —

[1] Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Abhandlung von STOERMER, BECKER, *B.* **56**, 1440.

$AgC_{17}H_{15}O_2$. Voluminöser Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser. — $Ca(C_{17}H_{15}O_2)_2$. Amorpher Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_{17}H_{15}O_2)_2$. Amorph. In Wasser weit leichter löslich als das Calciumsalz.

Äthylester $C_{19}H_{20}O_2 = C_{16}H_{15}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (F., E., *A.* **216**, 185). — Dickflüssiger, ätherisch riechender Sirup.

6. Carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***a.β-Diphenyl-δ-amylen-β-carbonsäure, Allyl-phenyl-benzyl-essigsäure*** $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CO_2H$.

Nitril, α-Allyl-α-benzyl-benzylcyanid $C_{18}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CN$. *B.* Aus Allylbenzylcyanid $C_6H_5\cdot CH(C_3H_5)\cdot CN$, Natriumäthylat und Benzylchlorid (BUDDEBERG, *B.* **23**, 2069). — Flüssig. Siedet bei 320—330°.

2. ***4-Isopropyl-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-äthylen-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, α-[4-Isopropyl-phenyl]-zimtsäure*** $C_{18}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C({:}CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 15 g trocknem p-homocuminsaurem Natrium mit 8 g Benzaldehyd und 50 g Essigsäureanhydrid auf 180° (MAGNANIMI, *G.* **15**, 509). — Kleine Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 183—184°. Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — $AgC_{18}H_{17}O_2$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_{18}H_{17}O_2)_2$. Unlöslich.

3. ***4-Isopropyl-stilben-α'-carbonsäure, α-Phenyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-äthylen-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Isopropyl-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{18}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

4-Isopropyl-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{18}H_{16}NCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Aus Cuminol und 4-Chlor-benzylcyanid durch Alkali (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 192). — Blätter (aus Alkohol). F: 126°. Löslich in Äther und heißem Eisessig.

4. ***3.4-Diphenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{18}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen aus beiden Formen der 3.4-Diphenyl-cyclopentandiol-(3.4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1120) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PUSCH, *B.* **28**, 2104).

a) Höherschmelzende Form. Warzen (aus Benzol). F: 186—187°.

b) Niedrigerschmelzende Form, Allo-3.4-diphenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1). Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 150—152°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol.

5. ***Säure*** $C_{18}H_{18}O_2$ ***aus Reten*** s. Bd. V, S. 684.

10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_2$.

1. ***Anthracen-carbonsäure-(1),*** „β-Anthracencarbonsäure" $C_{15}H_{10}O_2$ = $C_6H_4\begin{Bmatrix} CH \\ CH \end{Bmatrix}C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Anthrachinoncarbonsäure-(1) (Syst. No. 1323) mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbade (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1118). Das Nitril entsteht durch Destillation des Natriumsalzes der Anthracensulfonsäure-(1) (Syst. No. 1529) mit KCN; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kali (LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 648; vgl. LIE., v. RATH, *B.* **8**, 246; LIE., BISCHOF, *B.* **13**, 47). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäure), gelbe Prismen (aus Alkohol oder Essigester). F: 245° (GR., BL.; LIE., P.). Sublimiert in hellgelben (GR., BL.) oder orangefarbenen (LIE., v. R.; LIE., BI.) Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform (GR., BL.), leichter in Alkohol, Äther, Eisessig (LIE., v. R.) und Essigester (LIE., P.). Die Lösungen fluorescieren blau (LIE., v. R.; LIE., BI.). Die Salze sind meist leicht löslich (LIE., v. R.). Die Lösungen der Salze fluorescieren blau (LIE., v. R.; LIE., BI.). — Zerfällt beim Erhitzen mit

Natronkalk in CO_2 und Anthracen (LIE., v. R.). Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Anthrachinon-carbonsäure-(1) oxydiert (LIE., v. R.; DIENEL, *B.* **39**, 932). — $Ca(C_{15}H_9O_2)_2$ (bei 130°). Amorph. Schwach gelblich (LIE., v. R.). — $Ba(C_{15}H_9O_2)_2$ (bei 130°). Amorph. Schwach gelblich (LIE., v. R.).

Chlorid $C_{15}H_9OCl = C_{14}H_9\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Anthracen-carbonsäure-(1) mit PCl_5 (DIENEL, *B.* **39**, 932). — Gelbes zähes Öl, das nur schwierig krystallisiert. Ziemlich beständig gegen Wasser.

Amid $C_{15}H_{11}ON = C_{14}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die Benzollösung des Chlorids (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1118; DIENEL, *B.* **39**, 932). — Krystallisiert aus Alkohol nach G., B. in hellgelben Blättchen, nach D. in farblosen Nadeln oder Blättchen. F: 256° (D.), 260° (G., B.). Die alkoh. Lösung ist gelb und fluoresciert blau (G., B.). — Wird von Chromsäure zu Anthrachinoncarbonsäureamid oxydiert (D.).

Nitril $C_{15}H_9N = C_{14}H_9\cdot CN$. *B.* s. im Artikel Anthracen-carbonsäure-(1). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 126°; sehr leicht löslich in Alkohol (DIENEL, *B.* **39**. 932). — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Anthrachinoncarbonsäurenitril (D.).

2. ***Anthracen-carbonsäure-(2)***, „γ-Anthracencarbonsäure" $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Anthrachinon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1323) mit Zinkstaub und verd. Ammoniak auf dem Wasserbade (BÖRNSTEIN, *B.* **16**, 2610). Bei der Reduktion von Anthranol-(9)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1300) mit Zinkstaub und Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* **309**, 122; vgl. BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* **57**, 1776 [1924]). Das Nitril entsteht neben einer kleinen Menge des Nitrils der Anthracen-carbonsäure-(1) beim Destillieren des Natriumsalzes von roher Anthracen-sulfonsäure-(2) [Gemisch von viel Anthracen-sulfonsäure-(2) und wenig Anthracen-sulfonsäure-(1)] mit Ferrocyankalium; man verseift mit alkoh. Kali und trennt die beiden Säuren durch Überführung in die Bariumsalze (LIEBERMANN, BISCHOF, *B.* **13**, 47; vgl. LIE., PLEUS, *B.* **37**, 647). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unscharf oberhalb 280° (LIE., BI.), bei 275—276° (Bö.), 276° (LIM.). Sublimiert in Blättchen und Nadeln (LIE., BI.; Bö.). In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als Anthracen-carbonsäure-(1) (LIE., BI.); wenig löslich in $CHCl_3$, kaum in CS_2 und Benzol (Bö.). Die alkoh. Lösung fluoresciert intensiv blau (Bö.). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon-carbonsäure-(2) (LIE., BI.). Reduziert man Anthracen-carbonsäure-(2) in Alkohol mit Natriumamalgam unter zeitweisem Abstumpfen des freien Alkalis durch Essigsäure, so erhält man eine Dihydro-anthracen-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 203° (S. 699) und eine Tetrahydro-anthracen-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 164—165° (S. 682) (Bö.). Beim Erhitzen von Anthracen-carbonsäure-(2) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 220—230° entsteht eine Hexahydro-anthracen-carbonsäure-(2) (S. 669) neben anderen Produkten (Bö.). — $NaC_{15}H_9O_2$ (bei 130°). Glänzende Flitterchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung fluoresciert (LIE., BI.). — Bariumsalz. Flockiger Niederschlag. Etwas löslich in kochendem Wasser und unlöslich in kaltem (LIE., BI.; Bö.).

Äthylester $C_{17}H_{14}O_2 = C_{14}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Anthracen-carbonsäure-(2) (BÖRNSTEIN, *B.* **16**, 2610). — Weiße Blättchen mit blauem Schimmer. F: 134—135° (Bö.), 134°; destilliert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol (LIEBERMANN, BISCHOF, *B.* **13**, 49).

Chlorid $C_{15}H_9OCl = C_{14}H_9\cdot COCl$. *B.* Aus Anthracen-carbonsäure-(2) mit PCl_5 beim Erwärmen (BÖRNSTEIN, *B.* **16**, 2611). — Gelbe Warzen und Krusten (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. — Wird von Wasser erst beim Kochen zerlegt.

Amid $C_{15}H_{11}ON = C_{14}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Anthracen-carbonsäure-(2) in Benzollösung und NH_3 (BÖRNSTEIN, *B.* **16**, 2611). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol), schwach gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 293—295°. Unlöslich in Wasser, Benzol, CS_2, $CHCl_3$, schwer löslich in Alkohol. Die Lösungen fluorescieren blau.

3. ***Anthracen-carbonsäure-(9)***, „α-Anthracencarbonsäure" $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CO_2H)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ auf 180—200°; man digeriert das Chlorid mit Sodalösung (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* **2**, 678). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (CO_2-Abspaltung); fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem, leicht in Alkohol (G., L.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich, rascher beim Erhitzen mit Natronkalk in CO_2 und Anthracen (G., L.). Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon (G., L.). Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung der Anthracen-carbonsäure-(9) entsteht erst 10-Chlor-anthracen-carbonsäure-(9) (S. 706) und dann 9.10-Dichlor-anthracen (Bd. V, S. 664) (BEHLA, *B.* **20**, 704). Mit Brom erhält man analog 10-Brom-anthracen-carbonsäure-(9) (S. 706) und 9.10-Dibrom-

anthracen (Bd. V, S. 665) (B.). Anthracen-carbonsäure-(9) läßt sich durch Methylalkohol und HCl nicht verestern (V. MEYER, *B.* **28**, 186). — Die Salze sind meist löslich in Wasser und Alkohol (G., L.). — $AgC_{15}H_9O_2$. Gelbliche Krystalle (G., L.).

Methylester $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbliche Prismen oder Tafeln. F: 111°; destillierbar (BEHLA, *B.* **20**, 703).

10-Chlor-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CO_2H)\\CCl\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlor in eine Chloroformlösung von Anthracen-carbonsäure-(9) (BEHLA, *B.* **20**, 704). Das Chlorid entsteht bei 6—7-stdg. Erhitzen von 3 g Anthracen mit 5—6 g $COCl_2$ auf 240—250°; man kocht das Chlorid mit Sodalösung (BEHLA, *B.* **20**, 701). — Grüngelbe Nadeln (aus Benzol). F: 258—259° (Zers.). Sublimiert oberhalb 155° in Nadeln. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in CS_2, fast gar nicht in Ligroin. Die Lösungen fluorescieren blau. Die alkoh. Lösung schmeckt intensiv bitter. — Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und 9-Chlor-anthracen. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt. Sehr beständig gegen schmelzendes Kali; gibt mit alkoh. Kali bei 160—170° Anthracen-carbonsäure-(9). — $KC_{15}H_8O_2Cl$. Sehr feine, gelbe Nadeln. — $AgC_{15}H_8O_2Cl$. Hellgelbe Prismen. — $Ba(C_{15}H_8O_2Cl)_2$. Gelbliche Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol).

Methylester $C_{16}H_{11}O_2Cl = C_{14}H_8Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 10-Chloranthracen-carbonsäure-(9) und CH_3I im Druckrohr bei 100° (BEHLA, *B.* **20**, 703). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 123°. Löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig mit blauer Fluorescenz, unlöslich in Wasser.

10-Brom-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{15}H_9O_2Br = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CO_2H)\\CBr\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von Anthracen-carbonsäure-(9) mit 1 Mol.-Gew. Brom (BEHLA, *B.* **20**, 704). — Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 266° (CO_2-Abspaltung). Sublimiert gegen 160° in Nadeln. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, äußerst schwer löslich in Benzol; die Lösungen fluorescieren blau. — $KC_{15}H_8O_2Br$. Gelbe Nadeln. — $AgC_{15}H_8O_2Br$. Hellgelbe Prismen. — $Ba(C_{15}H_8O_2Br)_2$. Gelbliche Nadeln.

4. ***Phenanthren-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{10}O_2$ = [Strukturformel]$\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht bei der Destillation des Kaliumsalzes der Phenanthren-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1529) mit Kaliumferrocyanid; man verseift es durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (WERNER, NEY, *A.* **321**, 329). — Weiße Nädelchen (aus Eisessig). F: 254°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von CrO_3 in Essigsäure zu Phenanthrenchinoncarbonsäure-(2) (Syst. No. 1323) oxydiert. — Kaliumsalz. Weiße Flocken. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, besser in verd. Alkohol.

Nitril $C_{15}H_9N = C_{14}H_9\cdot CN$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 105°; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (WERNER, NEY, *A.* **321**, 328).

5. ***Phenanthren-carbonsäure-(3)***, „α-Phenanthrencarbonsäure" $C_{15}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitril entsteht bei der Destillation des Natrium- oder Kaliumsalzes der Phenanthren-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1529) mit Kaliumferrocyanid; man verseift es mit alkoh. Kali (JAPP, SCHULTZ, *B.* **10**, 1661; SCH., *A.* **196**, 13; WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 323, 325). — Blättchen (aus Eisessig). F: 266° (JAPP, *Soc.* **37**, 83), 269° (W., K.). Sublimiert in Nadeln unter teilweiser Verkohlung und Bildung von Phenanthren (JAPP, SCH.; SCH.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (JAPP, SCH.; SCH.). — Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Phenanthren (JAPP, SCH.; SCH.). Geht bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure in Phenanthrenchinon-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1323) über (JAPP, SCH.; SCH.; W., K., *A.* **321**, 355). — $NaC_{15}H_9O_2 + 4H_2O$. Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 6,8 Tle. des wasserfreien Salzes (JAPP, *Soc.* **37**, 86). — $Ba(C_{15}H_9O_2)_2 + 7H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,066 Tle. und bei 100° 0,560 Tle. wasserfreien Salzes (JAPP).

Amid $C_{15}H_{11}ON = C_{14}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (1 : 3) (WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 324). — Schuppen (aus Alkohol). F: 227—228°. — Bleibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Eisessig unverändert.

Nitril $C_{15}H_9N = C_{14}H_9\cdot CN$. *B.* s. im Artikel Phenanthren-carbonsäure-(3). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 102° (WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 323). — Bleibt beim 3-stdg. Erhitzen

mit verd. Salzsäure (1:1) auf 120—130° unverändert (W., K.). Verändert sich nicht wesentlich bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali (W., K.).

6. ***Phenanthren-carbonsäure-(9)***, „β-Phenanthrencarbonsäure" $C_{15}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 120 Tle. Schwefelsäure (D: 1,19) und 4 Tle. $NaNO_2$, gelöst in 20 Tln. Wasser, in 12 Tle. 2-Amino-α-phenyl-zimtsäure (Syst. No. 1907), welche in 160 Tln. Wasser suspendiert ist, ein und schüttelt die filtrierte Diazolösung andauernd mit 14 Tln. abgepreßter Kupferpaste (PSCHORR, *B.* **29**, 499) oder man erwärmt sie auf 75° (P., SCHRÖTER, *B.* **35**, 2726). Das Nitril (s. u.) entsteht bei der Destillation des Natriumsalzes der Phenanthrensulfonsäure-(9) (Syst. No. 1529) mit Kaliumferrocyanid; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kali (JAPP, *Soc.* **37**, 83; WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 327). — Nadeln (aus Eisessig). F: 250—252° (JAPP). Sublimiert in Blättern (JAPP). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (JAPP). — Zerfällt bei der Destillation für sich (P.) oder mit Natronkalk (JAPP) in CO_2 und Phenanthren. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Phenanthrenchinon (JAPP). Physiologische Wirkung: BERGELL, PSCHORR, *H.* **38**, 22. — $NaC_{15}H_9O_2 + 5H_2O$. Tafeln. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 6,2 Tle. des wasserfreien Salzes (JAPP). — $Ba(C_{15}H_9O_2)_2 + 6H_2O$. Rechtwinklige Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,27 Tle. und bei 100° 3,70 Tle. des wasserfreien Salzes (JAPP).

HO_2C [Formel]

Äthylester $C_{17}H_{14}O_2 = C_{14}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Phenanthren-carbonsäure-(9) mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (PSCHORR, SCHRÖTER, *B.* **35**, 2726). — Hellbraune Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 61°.

Amid $C_{15}H_{11}ON = C_{14}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226°.

Nitril $C_{15}H_9N = C_{14}H_9\cdot CN$. *B.* s. im Artikel Phenanthren-carbonsäure-(9). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103° (WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 327). — Bleibt bei halbstündigem Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali unverändert (W., K.).

Hydrazid $C_{15}H_{12}ON_2 = C_{14}H_9\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Äthylesters der Phenanthren-carbonsäure-(9) in absol. Alkohol mit Hydrazinhydrat auf 100° unter Schütteln (PSCHORR, SCHRÖTER, *B.* **35**, 2727). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 228°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Äther.

Azid $C_{15}H_9ON_3 = C_{14}H_9\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus dem Hydrazid (s. o.) und Natriumnitrit in Eisessiglösung (PSCHORR, SCHRÖTER, *B.* **35**, 2727). — Hellbraune Prismen. Zersetzt sich bei 94°. — Geht beim Erwärmen mit Alkohol in N-[Phenanthryl-(9)]-urethan $C_{14}H_9\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1736) über.

6-Brom-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{15}H_9O_2Br = C_{14}H_8Br\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 2-Amino-α-[4-brom-phenyl]-zimtsäure in verd. Natronlauge Nitrit und verd. gekühlte Schwefelsäure und erwärmt die erhaltene Diazoniumverbindung mit Wasser (PSCHORR, *B.* **39**, 3118). — Gelbliche Nadeln. F: 290—291°. — Zersetzt sich bei der Destillation unter Entwicklung von HBr. Gibt mit CrO_3 in Eisessig 3-Brom-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 805).

2. Carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***6 oder 7-Methyl-anthracen-carbonsäure-(1)***, „Methylanthracencarbonsäure A" von Lavaux $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von „Methylanthrachinoncarbonsäure A" von LAVAUX (Syst. No. 1323) mit Zinkstaub und NH_3 auf dem Wasserbade (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 136). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 344° (korr.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösungen der Säure und ihrer Alkalisalze fluorescieren blau. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 400° β-Methyl-anthracen. — $NaC_{16}H_{11}O_2 + H_2O$. Hellgelbes, schwer lösliches Krystallpulver.

2. ***6-Methyl-anthracen-carbonsäure-(2)***, „Methylanthracencarbonsäure B" von Lavaux $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. SEER, *M.* **32**, 153. — *B.* Durch Reduktion von 6-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1323) mit Zinkstaub und NH_3 (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 141). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 336° (MAQUENNEscher Block), 347° (korr.); unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig; die Lösungen der Säure und ihrer in Wasser ziemlich schwer löslichen Alkalisalze fluorescieren blau (L.). — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 400° β-Methyl-anthracen (L.).

3. ***1-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10)*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln der diazotierten 2-Amino-α-o-tolyl-zimtsäure (Syst. No. 1907) mit Kupferpulver (PSCHORR, *B.* **39**, 3111). — Nadeln (aus Eisessig). Sintert bei 177° und schmilzt bei 181—182° (korr.). — Spaltet bei der Destillation unter vermindertem Druck CO_2 ab.

4. ***3-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10)*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln der diazotierten 2-Amino-α-p-tolyl-zimtsäure (Syst. No. 1907) mit Kupferpulver (PSCHORR, *B.* **39**, 3112). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 238° (korr.). — Spaltet bei der Destillation CO_2 ab.

3. Carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-styryl-acrylsäure, α-Phenyl-cinnamalessigsäure, „Phenylcinnamenylacrylsäure"*** $C_{17}H_{14}O_2$ $= C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 170° (REBUFFAT, *G.* **15**, 105), auf 155° bis 160° (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **306**, 197). Zur Reinigung vgl. REIMER, REINOLDS, *Am.* **40**, 432. — Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188°; sehr wenig löslich in Wasser, besser in Alkohol (REB.). — Zerfällt in der Hitze in CO_2 und trans-trans-α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 676) (REB.); die Abspaltung von CO_2 erfolgt beim Siedepunkt (ca. 400°) nur schwierig; sie ist beim Kochen mit Diäthylanilin nur äußerst gering, wird aber lebhaft, wenn man dem siedenden Gemisch eine kleine Menge bromwasserstoffsaures Diäthylanilin zusetzt (TH., RÖSSNER, *A.* **306**, 207). Durch Reduktion mit Natriumamalgam in eisessig-alkoholischer Lösung entsteht α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure (S. 702) (TH., MEISENHEIMER, *A.* **306**, 237). Bei der Einw. von Brom in CS_2 entsteht als Hauptprodukt γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure (S. 701), neben isomeren Dibromiden (MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **68**, 525; vgl. TH., RÖSSNER, *A.* **306**, 209). α-Phenyl-β-styryl-acrylsäure liefert beim Behandeln mit nitrosen Gasen in stark gekühlter äther. Suspension unter Abspaltung von CO_2 β.γ-Dinitro-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 677) (WIELAND, STENZL, *A.* **360**, 314). — $NaC_{17}H_{13}O_2$. Blätter. Leicht löslich in warmem Wasser; wird beim längeren Aufbewahren gelb (TH., SCH.). — $AgC_{17}H_{13}O_2$. Flockiger Niederschlag (REB.).

Methylester $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der α-Phenyl-β-styryl-acrylsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **68**, 527). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 82—83°. Leicht löslich in Äther, CS_2, heißem Alkohol, Chloroform. — Liefert mit Brom in Chloroform hauptsächlich den Methylester der γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure (S. 702).

[d-Amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{22}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-β-styryl-acrylsäure und linksdrehendem Amylalkohol mit konz. Schwefelsäure (RUPE, DORSCHKY, *A.* **369**, 352). — Flüssig. $Kp_{9,25}$: 170—172°. $[\alpha]_D^{20}$: +3,87° (in Alkohol; p = 9,97).

Nitril $C_{17}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Zimtaldehyd, Benzylcyanid und wenig Natriumäthylat (FREUND, IMMERWAHR, *B.* **23**, 2856). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert mit Natrium und Alkohol α.δ-Diphenyl-β-butylen (Bd. V, S. 646).

δ-Brom-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure $C_{17}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 2.5-Diphenyl-furandihydrid bei der Einw. von methylalkoholischem Kali auf γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure (S. 701) (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 215). — Gelbliche Krystallkörner (aus Methylalkohol). F: 213° bis 214°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in CS_2, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Kochen einer alkoh. Lösung mit verkupfertem Zinkstaub α-Phenyl-β-styryl-acrylsäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung tritt Geruch nach Benzoylbromid auf. — $NaC_{17}H_{12}O_2Br + 2^1/_2 H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $KC_{17}H_{12}O_2Br + 2^1/_2 H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{18}H_{15}O_2Br = C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure (S. 702) bei 12-stdg. Stehen mit einer methylalkoholischen Kalilösung (TH., R., *A.* **306**, 217). Aus der δ-Brom-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure (s. o.) mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (TH., R.). — Blätter oder Nadeln (aus Methylalkohol). F: 127—128°.

x-Brom-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure $C_{17}H_{13}O_2Br = C_{16}H_{12}Br\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht (neben anderen Produkten), wenn man α-Phenyl-β-styryl-acrylsäure in CS_2

mit Brom behandelt und die neben dem als Hauptprodukt entstehenden „Phenylcinnamenylacrylsäure-dibromid" (S. 701) entstehenden flüssigen Produkte mit überschüssigem methylalkoholischem Kali behandelt (MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **68**, 534). — Krystalle (aus Alkohol und Aceton). F: 200—201°.

x-Brom-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure-methylester $C_{18}H_{15}O_2Br$ = $C_{16}H_{12}Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem bei 134° schmelzenden Methylester $C_{18}H_{16}O_2Br_2$ (S. 701) mit überschüssigem methylalkoholischem Kali (M., L., *J. pr.* [2] **68**, 533). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 81—82°.

δ-Phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH: CH \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Nitro-phenylessigsäure mit Zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (HINRICHSEN, REIMER, *B.* **37**, 1123; *A.* **336**, 215). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 258—259° (CO_2-Abspaltung). — Liefert durch Bromierung in CS_2-Lösung γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure (S. 702), in Chloroformlösung daneben das Lacton

$C_6H_5 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH:C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
O————————CO
. — $NaC_{17}H_{12}O_4N + 2H_2O$.

Methylester $C_{18}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der δ-Phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (H., R., *A.* **336**, 216). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°.

Nitril $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus Zimtaldehyd, 4-Nitro-benzylcyanid und Natriumäthylat (REMSE, *B.* **23**, 3135; HINRICHSEN, REIMER, *A.* **336**, 216). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206° (REMSE), 209—210°; leicht löslich in heißem Benzol, CS_2 und Chloroform, schwer in Äther, Eisessig und Ligroin (H., REI.). — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (H., REI.). Liefert mit Brom in CS_2 γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure-nitril (H., REI.).

α.δ-Bis-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure-nitril $C_{17}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen Natriumäthylatlösung zu einer konz. alkoh. Lösung von je 1 g 4-Nitro-zimtaldehyd und 4-Nitro-benzylcyanid (FREUND, *B.* **34**, 3109). — Gelbe Nädelchen. F: 276°. Schwer löslich.

2. ***α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien-β-carbonsäure, Dibenzalpropionsäure*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben etwas trans-trans-α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 676) beim Erhitzen von bei 100° getrocknetem β-benzalpropionsaurem Natrium (S. 612) mit Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd auf ca. 140° während 20—25 Minuten (THIELE, *A.* **306**, 154). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°; unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Methylalkohol und CS_2, leichter in Äthylalkohol, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther (TH.). Dibenzalpropionsäure ist eine nur schwache Säure, die durch berechnete Mengen Alkali nicht völlig in Lösung zu bringen ist; aus einer einen starken Überschuß von Soda enthaltenden Lösung läßt sie sich zum Teil mit Äther ausschütteln (TH.). — Geht beim Kochen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure in 1 oder 4-Phenyl-x.x-dihydro-naphthoesäure-(2) (s. u.) über (TH.). Die Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh.-essigsaurer Lösung (TH., MEISENHEIMER, *A.* **306**, 225) sowie die elektrolytische Reduktion in mineralsaurer Lösung (METTLER, *B.* **39**, 2942) führt zu γ-Phenyl-α-benzyl-vinylessigsäure (S. 703). Gibt in Chloroform mit 2 At.-Gew. Brom bei gewöhnlicher Temperatur α.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-β-butylen-β-carbonsäure (S. 702) und das Lacton der δ-Oxy-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-β-carbonsäure

$C_6H_5 \cdot C:CH \cdot C:CH \cdot C_6H_5$
O——CO
(Syst. No. 2469) (TH., *A.* **306**, 147, 157; TH., MAYR, *A.* **306**, 182).

— $AgC_{17}H_{13}O_2$. Gelblichweißer Niederschlag (TH.). — $Ba(C_{17}H_{13}O_2)_2$. Gelblich-weißer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Äthyl-, Methylalkohol und Aceton, frisch gefällt auch in Äther, Benzol, CS_2 und Chloroform (TH.).

δ-Phenyl-α-[3-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-β-carbonsäure, β-Benzal-α-[3-nitrobenzal]-propionsäure $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-benzal-propionsaurem Natrium, 3-Nitro-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 130° (THIELE, *A.* **306**, 156). — Grüngelbe Tafeln (aus Benzol). F: 156,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Petroläther.

3. ***1-Phenyl-naphthalin-dihydrid-(x.x)-carbonsäure-(2 oder 3), 1 oder 4-Phenyl-x.x-dihydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Dibenzalpropionsäure (s. o.) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (THIELE, *A.* **306**, 156). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 191°. Schwer löslich in kaltem Benzol

oder Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation 2-Benzoyl-benzoesäure. — Bariumsalz. Weißer, in Äther löslicher Niederschlag.

4. ***1 oder 4-Phenyl-naphthalin-dihydrid-(x.x)-carbonsäure-(1), 1 oder 4-Phenyl-x.x-dihydro-naphthoesäure-(1), Atronsäure*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FITTIG, *A.* **206**, 67; THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 228 Anm. — *B.* Bei der Destillation von α-Isatropasäure (Syst. No. 994), neben Atronol (Bd. V, S. 677) und anderen Produkten (FITTIG, *A.* **206**, 46, 50). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 164°. Fast unlöslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $Ca(C_{17}H_{13}O_2)_2 + 6 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_{17}H_{13}O_2)_2 + 4 H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz, ist aber in siedendem Wasser erheblich löslicher.

5. ***4 oder 1-Phenyl-naphthalin-dihydrid-(x.x)-carbonsäure-(1), 4 oder 1-Phenyl-x.x-dihydro-naphthoesäure-(1), Isatronsäure*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FITTIG, *A.* **206**, 67; THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 228 Anm. — *B.* Man erwärmt 1 Tl. α- oder β-Isatropasäure (Syst. No. 994) mit 8—9 Tln. konz. Schwefelsäure auf 40—45°, solange Gasentwicklung erfolgt, gießt in Wasser und dampft wiederholt mit Wasser auf dem Wasserbade ein; dabei scheidet sich die Isatronsäure aus (FITTIG, *A.* **206**, 56). — Blättchen (aus einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Wasser). F: 156—157°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Liefert bei der trocknen Destillation CO_2 und Atronol (Bd. V, S. 677). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11} \cdot SO_3H$ (Syst. No. 1530). — $Ca(C_{17}H_{13}O_2)_2$. Voluminöser Niederschlag; wird beim Kochen mit Wasser pulverig. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_{17}H_{13}O_2)_2 + 6 H_2O$. Prismen (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

4. Carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_2$.

1. ***β.ε-Diphenyl-β.δ-pentadien-α-carbonsäure*** $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von trocknem phenylbernsteinsaurem Natrium, Zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid auf ca. 130°, neben viel 2.5-Diphenyl-phenol (Bd. VI, S. 712) (FICHTER, GRETHER, *B.* **36**, 1407). — Gelbliche Nädelchen (aus Benzol-Petroläther). F: 190°. Krystallisiert aus Toluol in Tafeln mit $^1/_2$ Mol. Toluol, die bei 140° schmelzen, an der Luft rasch verwittern und bei 80° toluolfrei werden. — Geht unter der Einw. wasserabspaltender Mittel in 2.5-Diphenyl-phenol über. — $AgC_{18}H_{15}O_2$. Lichtempfindliches Pulver.

2. ***α.δ-Diphenyl-α.γ-pentadien-γ-carbonsäure*** $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{18}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Man erwärmt äquimolekulare Mengen Acetophenon mit Natrium-cyanessigester in Alkohol auf dem Wasserbade, löst das Reaktionsprodukt in Wasser, säuert an und extrahiert das ausgeschiedene Öl mit Äther; die äther. Lösung wird erst mit Wasser, dann mit Sodalösung geschüttelt, dann getrocknet, dann wird der Äther verdampft und der Rückstand destilliert, wobei neben unverändertem Acetophenon geringe Mengen eines bei 200—230° unter 13 mm Druck übergehenden Öles erhalten werden; dieses gibt bei der fraktionierten Destillation das Nitril der α.δ-Diphenyl-α.γ-pentadien-γ-carbonsäure (Kp_{13}: 210°) und das Nitril der ε-Oxy-β.ε-diphenyl-β-amylen-γ-carbonsäure (Kp_{13}: 225°) (Syst. No. 1090) (HAWORTH, *Soc.* **95**, 487). Aus dem Lacton

$$\begin{array}{l} CH_2:C(C_6H_5) \cdot C(CN) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CO\text{———}O \end{array}$$

(Syst. No. 2619) bei 8-stdg. Erhitzen mit konz. Kalilauge oder Barytwasser, neben dem Nitril der ε-Oxy-β.ε-diphenyl-β-amylen-γ-carbonsäure (HAWORTH, *Soc.* **95**, 488). — Öl. Kp_{13}: 210°. — Sehr beständig gegen Verseifungsmittel.

5. 1.2-Dimethyl-3.4-diphenyl-cyclobuten-(3)-carbonsäure-(1) (?)

$$C_{19}H_{18}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C — C(CH_3) \cdot CO_2H \\ \qquad\quad \| \qquad | \\ C_6H_5 \cdot C — CH \cdot CH_3 \end{array} \ (?)$$

B. Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentantriol-(1.2.3)-on-(5) (Bd. VIII, S. 438) beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 301). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215—216°. — Beständig gegen alkal. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte und KOBr in der Wärme. Wird in Alkohol von Natrium nicht verändert, aber durch 8-stdg. Erhitzen mit HI und rotem Phosphor auf 150° angegriffen. Entfärbt Brom in Eisessig unter Bildung eines bei 114° schmelzenden Dibromids. — $AgC_{19}H_{17}O_2$.

11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Fluoranthencarbonsäure, Idrylcarbonsäure $C_{16}H_{10}O_2 = C_{15}H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Man destilliert das Dikaliumsalz der Idryldisulfonsäure (Syst. No. 1542) mit Cyankalium und erhitzt das nach der Behandlung des Destillationsproduktes mit Alkohol erhaltene zähe Öl mit schmelzendem Kali (GOLDSCHMIEDT, *M.* **1**, 231). — Gelblichweiße Flocken (aus wäßr. Alkohol). F: 165°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Idryl (Bd. V, S. 685). — $AgC_{16}H_9O_2$. Fast weißer Niederschlag.

2. Carbonsäuren $C_{17}H_{12}O_2$.

1. ***a.δ-Diphenyl-butenin-a-carbonsäure, a-Phenyl-β-phenylacetylenyl-acrylsäure*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim 20—30-stdg. Erhitzen von δ-Brom-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure (S. 708) mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in Methylalkohol im Einschlußrohr auf 170—180° (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 218). — Nädelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Methylalkohol, sehr wenig in Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (+ Na_2CO_3) Benzoesäure, bei der Reduktion in alkoh., mit Eisessig versetzter Lösung mit Natriumamalgam α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure (S. 702).

2. ***2-β-Naphthyl-benzoesäure, a-Chrysensäure*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 680; G., HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 261. — *B.* Beim Schmelzen von Chrysoketon (Bd. VII, S. 519) mit Kali oder Natron bei 220—230° (BAMBERGER, BURGDORF, *B.* **23**, 2441; G., *B.* **33**, 680; *A.* **335**, 133), neben β-Chrysensäure (s. u.) (G., *B.* **33**, 680; *A.* **335**, 133). Man trennt die beiden Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus heißer Essigsäure, worin die α-Chrysensäure weniger löslich ist (G., H., *A.* **311**, 270; G., *A.* **335**, 130). Beim Schmelzen von Chrysochinon (Bd. VII, S. 827) mit Kali oder Natron bei 225—230° (BA., BU., *B.* **23**, 2440; G., *B.* **33**, 680), neben β-Chrysensäure (G., *B.* **33**, 680). Neben β-Chrysensäure beim Eintragen eines Gemisches aus 10 g Chrysochinon und 14 g PbO_2 in ein auf 225—230° erhitztes Gemenge von 35—40 g KOH und 8—10 g Wasser (G., H., *A.* **311**, 269; G., *A.* **335**, 130). — Blättchen (aus Benzol). F: 186,5° (BA., BU.), 190° (korr.) (G., *B.* **33**, 680). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, $CHCl_3$, Benzol und Aceton (BA., BU.). — Gibt beim Erhitzen mit Kalk unter höchstens 40—50 mm Druck Chrysoketon und β-Phenyl-naphthalin (Bd. V, S. 687) (BA., CHATTAWAY, *B.* **26**, 1748). Wird von kalter konz. Schwefelsäure in Chrysoketon übergeführt (BA., BU.; G., *B.* **33**, 681). Läßt sich mit Methylalkohol und HCl bei gewöhnlicher Temperatur in den entsprechenden Methylester überführen (G., *B.* **33**, 681; *A.* **335**, 131 Anm.). — $Ba(C_{17}H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (BA., BU.).

Methylester $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chrysensäure und Methylalkohol durch HCl bei gewöhnlicher Temperatur (GRAEBE, *B.* **33**, 681; *A.* **335**, 131 Anm.). — F: 63° (G., *A.* **335**, 131 Anm.). — Wird von wäßr. oder alkoh. Natronlauge verseift (G., *A.* **335**, 131 Anm.).

Amid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt α-Chrysensäure mit PCl_5 in Benzol auf dem Wasserbade und leitet in die so erhaltene Benzollösung des Chrysensäurechlorids nach dem Erkalten NH_3 ein (GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 270). — Krystalle (aus Wasser). F: 169,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther. — Wird von alkoh. Kali beim Kochen kaum angegriffen, beim Erhitzen auf 160—170° aber glatt in α-Chrysensäure übergeführt. Beim Behandeln mit Hypobromit in alkal. Lösung entsteht 2-[2-Amino-phenyl]-naphthalin (Syst. No. 1737).

3. ***2-Phenyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Phenyl-naphthoesäure-(1), β-Chrysensäure*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der α-Chrysensäure. — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 114°; kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig; leichter löslich als die α-Chrysensäure (G., *B.* **33**, 680; *A.* **335**, 130). — Wird durch konz. Schwefelsäure in Chrysoketon übergeführt (G.). Läßt sich durch Methylalkohol und HCl bei gewöhnlicher Temperatur nicht in ihren Methylester überführen; dieser wird aber durch Erwärmen des β-chrysensauren Silbers mit CH_3I erhalten (G.). — $AgC_{17}H_{11}O_2$. Unlöslich in Wasser (G.).

Methylester $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 75°; leicht löslich in Methylalkohol; ist durch wäßr. oder alkoh. Natronlauge kaum verseifbar (GRAEBE, *A.* **335**, 131).

3. **Phenyl-[α oder β-naphthyl]-essigsäure** $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Erwärmen von Naphthalin und Mandelsäurenitril in Chloroform bei Gegenwart von $SnCl_4$ auf dem Wasserbade; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit alkoh. Kali (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1618). — Säulen (aus Alkohol). F: 141°.

Nitril $C_{18}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Prismen (aus Alkohol). F: 97°; Kp_{35}: 280°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Äther, fast unlöslich in Ligroin (M., J., *B.* **25**, 1618).

12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. **Pyrencarbonsäure** $C_{17}H_{10}O_2 = C_{16}H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht neben Pyren und dem Nitril der Pyrendicarbonsäure (Syst. No. 997) beim Destillieren von je 6 g pyrendisulfonsaurem Kalium mit 8 g entwässertem Ferrocyankalium und Eisenfeile; zur Verseifung schmilzt man das Nitril mit Ätzkali und wenig Wasser, löst die Schmelze in Wasser und fällt mit verd. Schwefelsäure (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* **4**, 252, 256). — Gelbliche Warzen (aus Äther-Alkohol). F: 267°. Sublimiert bei sehr vorsichtigem Erwärmen in langen Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem absol. Alkohol und in Äther. — Zerfällt beim Glühen mit Kalk glatt in CO_2 und Pyren. — $Ca(C_{17}H_9O_2)_2 + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Ba(C_{17}H_9O_2)_2 + 2^1/_2H_2O$. Mikroskopische Prismen.

Nitril, Cyanpyren $C_{17}H_9N = C_{16}H_9 \cdot CN$. *B.* s. o. bei Pyrencarbonsäure. — Nadeln oder Warzen (aus Alkohol). F: 149—150°; sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Petroläther, Eisessig und CS_2; die Lösungen fluorescieren grün (G., W., *M.* **4**, 253). — Wird durch Kochen mit konz. wäßr. oder alkoh. Kalilauge kaum zersetzt; erst beim Schmelzen mit Kali erfolgt Bildung von Pyrencarbonsäure (W., G.). — Pikrat $2C_{17}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Ziegelrote Nadeln. F: 133—134° (G., W.). Sehr unbeständig; wird schon von kaltem Alkohol zerlegt (G., W.).

2. **Carbonsäuren** $C_{20}H_{16}O_2$.

1. ***Triphenylmethan-α-carbonsäure, Triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 250 g $AlCl_3$ mit 340 g Benzol und 250 g Trichloressigsäure, destilliert das Produkt mit Wasserdampf, kocht den Rückstand mit verd. wäßr. Ammoniak aus, fällt die ammoniakalische Lösung durch verd. Salzsäure und krystallisiert die gefällte Säure aus Eisessig um (ELBS, TÖLLE, *J. pr.* [2] **32**, 624). Durch 2—3-stdg. Kochen von 2 g Benzilsäure mit 1 ccm Zinntetrachlorid und 30 ccm Benzol (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **40**, 4062). Durch 5—6-stdg. Kochen von 4 g Benzilsäure mit 1,6 g Toluol und 3 g Zinntetrachlorid in Benzollösung, neben Diphenyl-p-tolyl-essigsäure (BI., MA.). Durch 1-stdg. Kochen von 5 g Diphenylchloressigsäure mit 55 ccm Benzol und 5 g $AlCl_3$ (BI., HERBST, *B.* **36**, 146). Beim Überleiten von Kohlendioxyd über die Kaliumverbindung des Triphenylmethans bei 200° (HANRIOT, SAINT-PIERRE, *Bl.* [3] **1**, 778). Das Nitril (S. 714) entsteht durch Erhitzen von Triphenylchlormethan mit Quecksilbercyanid auf 150—170° (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 260), ferner aus Triphenylbrommethan mit Kaliumcyanid (ELBS, *B.* **17**, 700) oder mit Quecksilbercyanid (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 374) oder aus Tris-[4-amino-phenyl]-acetonitril (Syst. No. 1907) durch Diazotieren in alkoh. Lösung und Behandlung der Diazoniumlösung mit Kupferpulver (E. F., JENNINGS, *B.* **26**, 2225). Zur Verseifung erhitzt man das Nitril mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220° (E. F., O. F.). Man kann das Nitril auch durch 50-stdg. Kochen mit alkoh. Kali in das Amid überführen und dieses in Mengen von je 0,2 g in 1 g konz. Schwefelsäure bei 0° mit einer Lösung von 0,2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser versetzen; man erwärmt dann auf 80—90° und, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, noch 3—4 Minuten im siedenden Wasserbade (HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 2782). Triphenylessigsäure entsteht aus Triphenylmethylchlorid und Magnesium in Äther bei Gegenwart von Jod im CO_2-Strom (SCHMIDLIN, *B.* **39**, 634, 4191; SCHM., HODGSON, *B.* **41**, 441; vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **40**, 3969; SCHM., *B.* **41**, 426). Aus der β-Magnesiumverbindung des Triphenylmethylchlorids durch CO_2 (SCHM., *B.* **39**, 4195). — Prismen (aus Alkohol), Blättchen und Prismen (aus Eisessig). Monoklin prismatisch (GROTH, *Z. Kr.* **5**, 4; *J.* **1881**, 853; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 301). F: 264—265° (geringe Zers.) (SCHM., *B.* **39**, 636). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Ligroin, etwas schwerer in Eisessig (E. F., O. F.), noch schwerer in CS_2, Chloroform und Benzol (ELBS, TÖ.). Sehr schwache Säure (ELBS, TÖ.; SCHM., HO.); die Salze werden leicht hydrolytisch gespalten (SCHM., HO.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zum Teil in CO_2 und Triphenylmethan (E. F., O. F.). Bei der Destillation des Calciumsalzes mit Calciumformiat entsteht Triphenylmethan (KUNTZE-FECHNER, *B.* **36**, 475). Triphenylessigsäure wird von $KMnO_4$ oder von

CrO_3 und Essigsäure nur spurenweise angegriffen (ELBS, TÖ.). Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter CO-Abspaltung in Triphenylcarbinol über (BI., GYR, *B.* **38**, 839 Anm. 2). Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid und PCl_5 Triphenylacetylchlorid (SCHM., Ho.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hell citronengelb (SCHM., Ho.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol und HCl: GYR, *B.* **41**, 4312. — $NH_4C_{20}H_{15}O_2 + 1$ oder $1^1/_2$ H_2O. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 197), leicht in Alkohol, noch leichter in Methylalkohol; verwittert an der Luft unter Verlust von NH_3 und Wasser (GYR, *B.* **41**, 4319). — Natriumsalz. Nadeln (aus wenig heißem Wasser umkrystallisierbar). Die Lösung in Wasser reagiert stark alkalisch; durch starke Natronlauge wird daraus das in ihr schwer lösliche Salz wieder gefällt (SCHM., Ho.). — $KC_{20}H_{15}O_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (GYR). — $Cu(C_{20}H_{15}O_2)_2$. Hellgrüner Niederschlag (GYR). — $AgC_{20}H_{15}O_2$. Käsiger Niederschlag (AN.) oder weißes lichtbeständiges Pulver; unlöslich in Wasser (ELBS, TÖ.). — $Sr(C_{20}H_{15}O_2)_2$. Nädelchen (GYR). — $Ba(C_{20}H_{15}O_2)_2$ (bei 120°). Nädelchen (GYR).

Methylester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylessigsäure in methylalkoholischer Suspension mit äther. Diazomethanlösung (H. MEYER, *M.* **27**, 1094). Aus dem Kaliumsalz der Triphenylessigsäure und Methyljodid (GYR, *Ch. Z.* **31**, 802; *B.* **41**, 4322). Aus Triphenylacetylchlorid beim Kochen mit Methylalkohol (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 444; BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* **41**, 687). — Nadeln (aus Benzol). F: 182° (GYR; H. M.), 186° (korr.) (SCHM., Ho.). Leicht löslich in Benzol und Aceton (GYR), schwer in Äther, Ligroin, Methylalkohol (GYR; H. M.; SCHM., Ho.). — Bei rascher Destillation fast unzersetzt flüchtig; bei längerem Erhitzen auf den Siedepunkt wird CO_2 abgespalten (SCHM., Ho.). Geschwindigkeit der Verseifung mit $n/_{10}$methylalkoholischem Kali bei 25°: GYR, *B.* **41**, 4318.

Äthylester $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von Triphenylacetylchlorid mit Alkohol (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 444). — Nädelchen und sechsseitige Blättchen. F: 120—121° (korr.). In Alkohol und Benzol leichter löslich als der Methylester. — Läßt sich fast unzersetzt destillieren, spaltet aber bei längerem Kochen CO_2 ab unter Bildung von Triphenylmethan und Äthylen.

Isoamylester $C_{25}H_{26}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen einer isoamylalkoholischen Lösung des Triphenylacetylchlorids auf dem Wasserbade (SCH., H., *B.* **41**, 445). — Nadeln. F: 78,5—79,5° (korr.). In Benzol, Alkohol, Äther leichter löslich als der Äthylester.

Phenylester $C_{26}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Triphenylacetylchlorid mit Phenolnatrium in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 200) oder durch 4-stdg. Erhitzen von Triphenylacetylchlorid mit Phenol auf dem Wasserbad (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 445). — Nadeln (aus Benzol). F: 122° (A.), 124,5—125° (korr.) (SCHM., Ho.). Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt CO_2 ab unter Bildung von Triphenylmethan und Phenol und zersetzt sich vollständig unter Verkohlung bei der Destillation (SCHM., Ho.).

Triphenylcarbinester $C_{39}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot CO_2\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Triphenylessigsäure und Triphenylchlormethan beim Kochen in Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 198). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 184—185°. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen unter CO_2-Abspaltung Triphenylmethan und ein Kohlenwasserstoff $C_{38}H_{30}$ vom Schmelzpunkt ca. 300°.

Chlorid $C_{20}H_{15}OCl = (C_6H_5)_3C\cdot COCl$. *B.* Durch Kochen von Triphenylessigsäure mit 1 Tl. PCl_5 und 5 Tln. $POCl_3$ (BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* **41**, 687). Durch 2-stdg. Erhitzen von Triphenylessigsäure mit Acetylchlorid und PCl_5 (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 442). — Prismen (aus Ligroin oder Benzol). F: 128—129° (Zers.) (B., L.), 128° (Zers.) (SCH., H.). Leicht löslich in Benzol und Acetylchlorid, ziemlich in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Ligroin; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist citronengelb (SCH., H.). — Beim Erhitzen auf 120—150° (SCH., H.) oder auf 170—180° (B., L.) entsteht unter CO-Abspaltung Triphenylchlormethan. Triphenylacetylchlorid ist gegen feuchte Luft indifferent (SCH., H.). Wird bei kurzem Erhitzen mit Alkoholen nicht verändert, bei längerem Erhitzen entstehen Ester; bleibt bei 2-stdg. Sieden mit 10%iger Kalilauge noch z. T. unverändert (SCH., H.).

Amid $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Triphenylacetylchlorid und konz. wäßr. Ammoniak (BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* **41**, 691). Beim Einleiten von NH_3 in eine Benzollösung von Triphenylacetylchlorid (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 445). Durch Kochen von Triphenylacetonitril mit alkoh. Kali (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 261; HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 2783; SCH., Ho., *B.* **41**, 446). — Prismen (aus Toluol). F: 238° (B., L.), 246—247° (korr.) (Zers.) (SCH., Ho.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Benzol, Toluol (SCH., Ho.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber, beim Erhitzen bräunlichorange werdender Farbe (B., L.). — Spaltet bis 300° nur sehr wenig CO ab (B., L.).

Nitril $C_{20}H_{15}N = (C_6H_5)_3C\cdot CN$. *B.* s. bei Triphenylessigsäure (S. 712). — Prismen (aus Eisessig). Monoklin prismatisch (GROTH, *J.* **1881**, 518; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 291). F: 127,5° (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 261). Destilliert unzersetzt (E. F., O. F.). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, löslich in Eisessig und sehr leicht löslich in Benzol (E. F., O. F.; BOUVEAULT, *Bl.* [3] **9**, 375). Geht bei längerem Kochen mit alkoh. Kali in das Amid über (E. F., O. F.; HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 2783; SCH., HO., *B.* **41**. 446). Bleibt beim Behandeln mit Zink und Salzsäure unangegriffen; Natrium und Alkohol spalten in Triphenylmethan und HCN (BILTZ, *A.* **296**, 253, 254).

2. ***Triphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzhydryl-benzoesäure*** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus 3-Phenyl-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH\cdot C_6H_5\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2467) und Benzol mit $AlCl_3$ (GRESLY, *A.* **234**, 242). Man kocht 3.3-Diphenyl-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5)_2\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2471) mit konz. alkoh. Natronlauge, bis die Flüssigkeit nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols klar bleibt, fügt Zinkstaub hinzu und erhitzt einige Zeit zum Sieden; die verdünnte und filtrierte Flüssigkeit fällt man mit Säure (BAEYER, *B.* **12**, 644; *A.* **202**, 52). Durch Einw. von überschüssigem Benzol auf 3-p-Tolyl-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\CO\end{smallmatrix}>O$ in Gegenwart von $AlCl_3$ (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 979; vgl. GR., *A.* **234**, 242). Das Nitril (s. u.) entsteht beim Kochen von 10 g o-Cyan-benzalchlorid mit 40 g Benzol und 7 g $AlCl_3$; man verseift es durch Kochen mit alkoh. Kali (DRORY, *B.* **24**, 2573). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 162° nach vorherigem Sintern (D.). Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Eisessig (B.), Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Ligroin (FISCHER, FRÄNKEL, *A.* **241**, 365). — Wird durch Kochen mit CrO_3 und Essigsäure leicht zu 3.3-Diphenyl-phthalid oxydiert (B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von ms-Phenyl-anthranol (Bd. VII, S. 529) (B.). Zerfällt beim Schmelzen mit Barythydrat in CO_2 und Triphenylmethan (B.; GR.). — $AgC_{20}H_{15}O_2$. Flocken. Fast unlöslich in Wasser (FI., FR.).

Methylester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat in geringem Überschuß auf die alkal. Lösung der Säure (HALLER, GUYOT, *C. r.* **139**, 12; *Bl.* [3] **31**, 984). — Weiße Prismen (aus Methylalkohol). F: 98°. — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid den Methyläther des α-Oxy-2-benzhydryl-triphenylmethans (Bd. VI, S. 737).

Nitril, 2-Cyan-triphenylmethan $C_{20}H_{15}N = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* s. im Artikel Triphenylmethan-carbonsäure-(2). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 89°; Kp_{20-30}: 270—285°; unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (DRORY, *B.* **24**, 2572).

4'.4''-Dichlor-triphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{20}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_4Cl)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3.3-Bis-[4-chlor-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_4Cl)_2\\CO\end{smallmatrix}>O$ mit alkoh. Natronlauge und Reduktion der gebildeten 4'.4''-Dichlor-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub und Natronlauge (BAEYER, *A.* **202**, 84). — Sechsseitige Täfelchen (aus absol. Alkohol). F: 205—206°. In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton. — Wird von Chromsäuregemisch zu 3-Chlor-9-oxy-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VIII, S. 216) oxydiert.

3. ***Triphenylmethan-carbonsäure-(4), 4-Benzhydryl-benzoesäure*** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylmethan-4.α-dicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 662). Das Nitril entsteht, wenn man 50 g salzsaures 4-Amino-triphenylmethan in 77 g 40%iger Salzsäure und 800 g Wasser mit 15 g $NaNO_2$, gelöst in 40 g Wasser, diazotiert und die Diazoniumsalzlösung langsam in eine auf 90° erwärmte Lösung von 120 g KCN und 100 g Kupfersulfat in 600 g Wasser gießt; man verseift das Nitril durch alkoh. Kali (O. FISCHER, ALBERT, *B.* **26**, 3079). Das Nitril entsteht ferner durch 12-stdg. Erwärmen von 10 g p-Cyan-benzalchlorid mit 50 g Benzol und 12 g $AlCl_3$ (MOSES, *B.* **33**, 2630). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 162° (B., GYR), 161° (O. F., A.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (O. F., A.). — Beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig entsteht Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4) (O. F., A.). — Natriumsalz. Blättchen (B., GYR).

Nitril, 4-Cyan-triphenylmethan $C_{20}H_{15}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. bei der Säure. — Prismen (aus Methylalkohol). F: 99° (O. Fischer, Albert, *B.* **26**, 3080), 100° (Moses, *B.* **33**, 2630). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (O. F., A.).

4. ***2-[4-Phenyl-benzyl]-benzoesäure, 2-[p-Diphenylyl-methyl]-benzoesäure, 2-[p-Xenyl-methyl]-benzoesäure*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Scholl, Neovius, *B.* **44** [1911], 1078. — *B.* Man erwärmt Zinkstaub mit Ammoniak und etwas Kupfersulfat auf dem Wasserbade, fügt im Laufe von 2 Tagen 2-[4-Phenyl-benzoyl]-benzoesäure $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gelöst in Ammoniak, in kleinen Portionen hinzu und kocht kurze Zeit (Elbs, *J. pr.* [2] **41**, 150). — Blumenkohlartige Massen. F: 184—185°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{20}H_{15}O_2$. Niederschlag.

3. Carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***a.a.β-Triphenyl-äthan-a-carbonsäure, a.a.β-Triphenyl-propionsäure, Diphenyl-benzyl-essigsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht beim Erwärmen von Diphenylessigsäurenitril mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Benzylchlorid; man verseift es durch Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220° (Neure, *A.* **250**, 143, 147). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Äther und heißem verd. Alkohol. — $AgC_{21}H_{17}O_2$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Niederschlag.

Nitril $C_{21}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Tafeln oder Nadeln. F: 126°; leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol und heißem Alkohol (Neure, *A.* **250**, 144). — Wird durch alkoh. Kali selbst bei wochenlangem Erhitzen nur spurenweise verseift (N.).

2. ***a.β.β-Triphenyl-äthan-a-carbonsäure, a.β.β-Triphenyl-propionsäure, Phenyl-benzhydryl-essigsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester (s. u.) entsteht durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Phenyl-zimtsäuremethylester und Behandlung der entstandenen Verbindung $C_{22}H_{19}O_2BrMg$ (s. u.) mit Wasser; man verseift ihn durch 6-stdg. Kochen mit alkoh. Kali (Kohler, Heritage, *Am.* **33**, 156). Aus α-Phenyl-zimtsäure und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Eijkman, *C.* **1908** II, 1100). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Petroläther). F: 222—223° (E.), 211° (K., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (K., H.).

a.β.β-Triphenyl-propionsäure-methylester $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Platten (aus absol. Alkohol). F: 159°; leicht löslich in Chloroform, siedendem Aceton; löslich in siedendem Alkohol, Äther; unlöslich in Ligroin (Kohler, Heritage, *Am.* **33**, 155).

Verbindung $C_{22}H_{19}O_2BrMg = (C_6H_5)_2CH \cdot C(C_6H_5){:}C(O \cdot MgBr) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Eine äther. Lösung von 24 g α-Phenyl-zimtsäure-methylester wird allmählich einer siedenden Lösung von 2,5 g Magnesium in einem Gemisch aus Brombenzol und absol. Äther zugesetzt (K., H., *Am.* **33**, 154). — Klare Krystalle, die an der Luft bald opak werden und in den a.β.β-Triphenyl-propionsäure-methylester (s. o.) übergehen.

a.β.β-Triphenyl-propionsäure-äthylester $C_{23}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus a.β.β-Triphenyl-propionsäure durch 8-stdg. Kochen mit 3%iger absol.-alkoh. Salzsäure (K., H., *Am.* **33**, 156). — Blättchen (aus Alkohol). F: 122—123° (Eijkman, *C.* **1908** II, 1100), 120° (K., H.).

a.β.β-Triphenyl-propionamid $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) bei 4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° (Kohler, *Am.* **35**, 402). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

a.β.β-Triphenyl-propionitril $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Phenyl-zimtsäure-nitril (Kohler, *Am.* **35**, 401). — Platten (aus Methylalkohol). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin.

a-Brom-a.β.β-triphenyl-propionsäure-methylester $C_{22}H_{19}O_2Br = (C_6H_5)_2CH \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Gemisch aus äquivalenten Mengen Phenylmagnesiumbromid und α-Phenyl-zimtsäure-methylester wird direkt tropfenweise mit reinem trocknem Brom versetzt, bis die Lösung 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 At.-Gew. Magnesium enthält, und dann in Eiswasser gegossen (Kohler, Heritage, *Am.* **33**, 158). — Prismen (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 150—152° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, siedendem Aceton, schwer in Alkohol, Äther. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht Triphenylacrylsäure.

3. ***β.β.β-Triphenyl-äthan-α-carbonsäure, β.β.β-Triphenyl-propionsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Triphenylcarbinol und Malonsäure beim Schmelzen (FOSSE, *C. r.* **145**, 197; *Bl.* [3] **35**, 1016). Beim Kochen von Triphenylmethyl-malonsäureester mit alkoh. Kali (HENDERSON, *Soc.* **51**, 226). — Prismen (aus Alkohol). F: 177°; leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther (H.). — $NaC_{21}H_{17}O_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (H.). — $KC_{21}H_{17}O_2 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $AgC_{21}H_{17}O_2$ (bei 110°). Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser (H.). — $Ba(C_{21}H_{17}O_2)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich in kochendem Alkohol (H.).

β.β.β-Triphenyl-propionsäure-äthylester $C_{23}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der β.β.β-Triphenyl-propionsäure beim Kochen mit Äthyljodid in alkoh. Lösung (HENDERSON, *Soc.* **51**, 227). — Prismen. F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther.

β.β.β-Triphenyl-propionitril A $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CN$ (?). *B.* Durch Erhitzen der Triphenylmethyl-cyanessigsäure A (Syst. No. 997) auf ihren Schmelzpunkt (FOSSE, *C. r.* **145**, 198). — F: 140°.

β.β.β-Triphenyl-propionitril B $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CN$ (?). *B.* Durch Erhitzen der Triphenylmethyl-cyanessigsäure B (Syst. No. 997) auf ihren Schmelzpunkt (FOSSE, *C. r.* **145**, 198). — Schmilzt bei 211° (Sublimation). — Spaltet bei der Hydrolyse Triphenylcarbinol ab.

4. ***4-Methyl-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-p-tolyl-essigsäure, 4-Methyl-triphenylessigsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen einer Lösung von 4 g Benzilsäure in 80 ccm Toluol unter Zusatz von 3 g Zinntetrachlorid (BISTRZYCKI, WEHRBEIN, *B.* **34**, 3080). Wetzsteinähnliche Täfelchen (aus Alkohol + etwas Wasser). F: 205°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, sehr wenig in Ligroin; in Soda löslich (B., W.). — Wird in Sodalösung durch $KMnO_4$ zu Triphenylmethan-4.α-dicarbonsäure oxydiert (B., GYR, *B.* **37**, 656, 662). Wird durch kalte konz. Schwefelsäure unter CO-Abspaltung in Diphenyl-p-tolyl-carbinol übergeführt (B., GYR). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol und HCl: GYR, *B.* **41**, 4314. — $NH_4C_{21}H_{17}O_2 + H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol; krystallisiert auf Zusatz von Wasser wieder aus; dissoziiert in heißem Wasser (GYR, *B.* **41**, 4320). — $NaC_{21}H_{17}O_2$. Nadeln (GYR). — $KC_{21}H_{17}O_2$. Sechsseitige Prismen (GYR). — $AgC_{21}H_{17}O_2$. Weißer Niederschlag (B., W.). — $Ba(C_{21}H_{17}O_2)_2$. Mikroskopische Nädelchen (GYR). — $Pb(C_{21}H_{17}O_2)_2$. Amorpher Niederschlag (GYR).

Methylester $C_{22}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-p-tolyl-essigsäure mit Methyljodid, Ätzkali und Methylalkohol bei 100° (BISTRZYCKI, WEHRBEIN, *B.* **34**, 3081; B., v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 66). — Farblose Tafeln (aus Methylalkohol). F: 135°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in siedendem Methylalkohol. — Gibt mit wäßr. konz. Schwefelsäure CO ab (B., v. S.). Geschwindigkeit der Verseifung durch $^n/_{10}$ methylalkoholische Kalilauge bei 25°: GYR, *B.* **41**, 4318.

Chlorid $C_{21}H_{17}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Diphenyl-p-tolyl-essigsäure mit PCl_5 und $POCl_3$ (BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* **41**, 688). — Krystalle (aus Ligroin). F: 89—90°. — Spaltet oberhalb 120° CO, bei 200° auch HCl ab.

5. ***4-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 5-Methyl-2-benzhydryl-benzoesäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 4-Methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2) mit Natronlauge und Zinkstaub (HEMILIAN, *B.* **19**, 3064). — Tafeln (aus Alkohol). F: 203°. Destilliert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig. — Zerfällt beim Glühen mit Barythydrat in CO_2 und Diphenyl-p-tolyl-methan (Bd. V, S. 710). Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung einer kleinen Menge 2-Methyl-10-phenyl-anthranol-(9) (Bd. VII, S. 533). Wird durch Eisessig und CrO_3 glatt in das Lacton der 4-Methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2471) umgewandelt. — $AgC_{21}H_{17}O_2$. Haarfeine Nädelchen (aus 70%igem Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{21}H_{17}O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus heißem 70%igem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser.

6. ***5-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 4-Methyl-2-benzhydryl-benzoesäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der 5-Methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub und Natronlauge (HEMILIAN, *B.* **16**, 2364). — Tafeln (aus Äther-Alkohol). F: 217°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Zerfällt beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Diphenyl-m-tolyl-methan (Bd. V, S. 710). Liefert mit konz. Schwefelsäure

3-Methyl-10-phenyl-anthranol-(9) (Bd. VII, S. 533). Wird durch CrO_3 und Eisessig zu 5-Methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2) und durch alkal. Permanganatlösung zu Triphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.5) oxydiert. — $AgC_{21}H_{17}O_2$. Mikroskopische Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{21}H_{17}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus 70⁰/₀igem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem 70⁰/₀igem Alkohol.

7. ***4'-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von 3-Phenyl-3-p-tolyl-phthalid $C_6H_4 <\begin{smallmatrix} C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ CO \end{smallmatrix}> O$ und Behandlung des Reaktionsproduktes in alkal. Lösung mit Zinkstaub (GUYOT, *Bl.* [3] 17, 978). Aus Toluol und 3-Phenyl-phthalid in Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *Bl.* [3] 17, 979). — F: 172⁰. — Gibt bei der Destillation mit Baryt Diphenyl-p-tolyl-methan (Bd. V, S. 710). Liefert mit konz. Schwefelsäure 2-Methyl-10-phenyl-anthranol-(9) (Bd. VII, S. 533). — $Ba(C_{21}H_{17}O_2)_2 + 3^1/_2$ oder $4H_2O$. Nädelchen.

4. Carbonsäuren $C_{22}H_{20}O_2$.

1. ***α.β-Diphenyl-α-p-tolyl-äthan-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-α-p-tolyl-propionsäure, Phenyl-p-tolyl-benzyl-essigsäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{22}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-essigsäure-nitril mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (NEURE, *A.* **250**, 150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121⁰.

2. ***α.β-Diphenyl-β-o-tolyl-äthan-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-β-o-tolyl-propionsäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester (s. u.) entsteht aus α-Phenyl-zimtsäure-methylester durch Einw. von o-Tolylmagnesiumbromid und Zersetzung der erhaltenen Magnesiumverbindung durch Wasser; man verseift den Ester durch alkoh. Kali (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 160). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190⁰.

Methylester $C_{23}H_{22}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Platten (aus Alkohol-Aceton). F: 150⁰ (K., H., *Am.* **33**, 159).

3. ***4-Äthyl-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[4-äthyl-phenyl]-essigsäure, 4-Äthyl-triphenylessigsäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von 6 g Benzilsäure mit 40 ccm Äthylbenzol und 3 ccm $SnCl_4$ (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **40**, 4061). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212⁰ bis 213⁰. Ziemlich leicht löslich in warmem Methylalkohol, Äther und Benzol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter CO-Abspaltung mit grünlichgelber Farbe, die beim Erwärmen in Grünorange übergeht.

4. ***4'.4''-Dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{22}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der alkal. Lösung der 4'.4''-Dimethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub (GUYOT, *Bl.* [3] 17, 972). Beim Kochen von 3.3-Di-p-tolyl-phthalid $C_6H_4 <\begin{smallmatrix} C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \\ CO \end{smallmatrix}> O$ mit alkoh. Kali und Zinkstaub, bis Wasser keinen Niederschlag mehr gibt (LIMPRICHT, *A.* **299**, 289). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172⁰ (G.), 168⁰ (L.). Leicht löslich in warmen organischen Lösungsmitteln (G.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von 2-Methyl-10-p-tolyl-anthranol-(9) (Bd. VII, S. 534) mit gelber Farbe, die beim Erwärmen unter reichlicher Entwicklung von SO_2 in Rot, Violett und endlich in Braun übergeht (G.). Auch mit PCl_5 entsteht 2-Methyl-10-p-tolyl-anthranol-(9) (G.). Bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes entsteht Phenyl-di-p-tolyl-methan (Bd. V, S. 712) (G.). Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (G.). — $Ba(C_{22}H_{19}O_2)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (G.).

Äthylester $C_{24}H_{24}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die Lösung der 4'.4''-Dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) in absol. Alkohol (LIMPRICHT, *A.* **299**, 289). — Krystalle. Erweicht bei 183⁰ und ist bei 197—198⁰ geschmolzen.

5. ***Carbonsäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = C_{21}H_{19} \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von alkoh. Kali auf α-Chlor-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan (Bd. VII, S. 526) (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **20**, 742). — Blättchen. F: 154—155⁰. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Bei der Destillation mit Kalk entsteht Stilben.

Methylester $C_{23}H_{22}O_2 = C_{21}H_{19}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Carbonsäure $C_{22}H_{20}O_2$ (S. 717) beim Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (G., K., *M.* **20**, 743). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°.

Äthylester $C_{24}H_{24}O_2 = C_{21}H_{19}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog dem Methylester. — Krystalle. F: 50° (G., K., *M.* **20**, 744).

5. Carbonsäuren $C_{23}H_{22}O_2$.

1. ***a.a.β-Triphenyl-butan-β-carbonsäure, a-Phenyl-a-benzhydryl-buttersäure*** $C_{23}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Nitril $C_{23}H_{21}N = (C_6H_5)_2CH\cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Entsteht neben Benzaldesoxybenzoin, wenn man die äther. Lösung des Reaktionsgemisches aus Phenylmagnesiumbromid und *a*-Phenyl-zimtsäure-nitril 2 Stdn. mit Äthyljodid kocht und dann mit Eis und Salzsäure zersetzt (KOHLER, *Am.* **35**, 402). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° nicht verändert.

2. ***4-Propyl-triphenylmethan-a-carbonsäure, Diphenyl-[4-propyl-phenyl]-essigsäure, 4-Propyl-triphenylessigsäure*** $C_{23}H_{22}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch $1^1/_2$—2-stdg. Kochen von 5 g Benzilsäure mit 3 g Propylbenzol und 3 ccm $SnCl_4$ in 75 ccm Benzol (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **40**, 4064). — Nadeln (aus Eisessig). F: 256—257°. Leicht löslich in kaltem Äther und siedendem Alkohol, sehr wenig in siedendem Eisessig. — Gibt mit kalter konz. Schwefelsäure unter CO-Abspaltung Diphenyl-[4-propyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 723).

3. ***4.4'.4''-Trimethyl-triphenylmethan-a-carbonsäure, p.p.p-Tritolylessigsäure, 4.4'.4''-Trimethyl-triphenylessigsäure*** $C_{23}H_{22}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_3C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf Tri-p-tolyl-chlormethan (Bd. V, S. 713) in Äther in Gegenwart von Magnesium und Jod (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 446). Aus 4.4'-Dimethyl-benzilsäure und Toluol mittels $SnCl_4$ (BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* **41**, 692). — Zu Aggregaten verwachsene Prismen (aus Eisessig). F: 226—228° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, Petroläther, Ligroin, leichter in Benzol, Chloroform, ziemlich in heißem Eisessig. — Beginnt bei 250° CO_2 abzuspalten.

Nitril $C_{23}H_{21}N = (CH_3\cdot C_6H_4)_3C\cdot CN$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Tri-p-tolyl-chlormethan mit Quecksilbercyanid auf 185—190° (MOTHWURF, *B.* **37**, 3157). — Rhomboeder (aus Benzol). F: 192°. Unzersetzt destillierbar. Schwer löslich, außer in Benzol, Chloroform, CS_2.

6. α.β.γ-Triphenyl-pentan-β-carbonsäure, α.β-Diphenyl-α-benzyl-n-valeriansäure $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(C_6H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Nitril $C_{24}H_{23}N = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(C_6H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Man behandelt das Reaktionsprodukt aus *a*-Phenyl-zimtsäure-nitril und Äthylmagnesiumbromid mit Benzylbromid (KOHLER, *Am.* **35**, 396). — Nadeln mit 1 Mol. C_6H_6 (aus Benzol). Verliert das Benzol langsam bei gewöhnlicher Temperatur. F: 140°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Ligroin.

13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{21}H_{16}O_2$.

1. ***Triphenyl-äthylen-carbonsäure, Triphenylacrylsäure, a.β-Diphenylzimtsäure*** $C_{21}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht in geringer Menge neben Diphenylindon (Bd. VII, S. 537) und anderen Produkten beim Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Phenylessigsäuremethylester auf 220—230°; man erhält die freie Säure durch Behandlung des den Ester enthaltenden Reaktionsgemisches mit alkoh. Kali (HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 1799, 2786; DAHL, *B.* **29**, 2842). Das Nitril entsteht durch 10-stdg. Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Benzylcyanid auf 215—220°; man kann das Nitril durch Kochen mit alkoh. Kali in das Amid überführen und dieses durch Erwärmen in konz. Schwefelsäure mit einer wäßr. Lösung von $NaNO_2$ zur Säure verseifen (HEYL, V. M., *B.* **28**, 1799, 2785). Triphenylacrylsäure entsteht durch 3-stdg. Kochen von *a.β.β*-Triphenyl-*a*-brom-propionsäure-methylester mit alkoh. Kali (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 159). — Nadeln (aus Eisessig). F: 212—213° (HEYL, V. M.). — Gibt beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf

200° Diphenylindon (V. M., WEIL, *B.* **30**, 1284). Triphenylacrylsäure gibt mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in der Kälte 22,3 % Methylester, in der Wärme 96 % Methylester (HEYL, V. M., *B.* **28**, 2788). Geschwindigkeit der Esterifizierung mittels methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92. — $Ba(C_{21}H_{15}O_2)_2$. Nädelchen (aus Wasser).

Methylester $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 136° (DAHL, *B.* **29**, 2842).

Amid $C_{21}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 48-stdg. Kochen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kali (HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 1799, 2785). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. — Wird in konz. Schwefelsäure durch Natriumnitritlösung beim Erwärmen in Triphenylacrylsäure übergeführt.

Nitril $C_{21}H_{15}N = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von Benzylcyanid mit Benzophenonchlorid auf 215—220° (H., V. M., *B.* **28**, 1798, 2785). In sehr geringer Menge beim mehrwöchigen Stehen einer Mischung von Benzophenon, Benzylcyanid und Natriumäthylat, neben anderen Produkten (STOBBE, ZEITSCHEL, *B.* **34**, 1967). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (ST., Z.), 162—163° (H., V. M.). Löslich in konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit tief violetter Farbe (H., V. M.; ST., Z.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali das entsprechende Amid (s. o.) (H., V. M.).

2. ***a.β-Diphenyl-a-[2-carboxy-phenyl]-äthylen, 2-[a.β-Diphenyl-vinyl]-benzoesäure*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Diphenylindon (Bd. VII, S. 537) mit NaOH (V. MEYER, WEIL, *B.* **30**, 1282; vgl. DAHL, *B.* **29**, 2841). — Kochsalzähnliche Krystalle (aus Eisessig). F: 185—186° (V. M., W.). — Gibt, unter Zusatz von $ZnCl_2$ 2—3 Stdn. auf 200° erhitzt, wieder Diphenylindon (V. M., W.). — Der Methylester schmilzt bei 101—102° (V. M., W.).

3. ***1 oder 3-Methyl-3 oder 1-[2-carboxy-phenyl]-fluoren, Phthalacensäure*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. untenstehende Formeln. Zur Konstitution vgl. ERRERA, *G.* **37** II, 626. —

[Strukturformeln: Fluorengerüst (CH_2) mit CH_3 und $\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ oder mit $C_6H_4\cdot CO_2H$ und $\cdot CH_3$]

B. Bei 6—7-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Oxo-phthalacen (Phthalacenoxyd; Bd. VII, S. 540) mit 80 Tln. Natronkalk auf 350° (GABRIEL, *B.* **17**, 1399). — Krystalle (aus Eisessig). F: 245—247° (G.). — $AgC_{21}H_{15}O_2$ (G.).

2. a.β.γ-Triphenyl-α-propylen-α-carbonsäure, a.β.γ-Triphenyl-crotonsäure, α-Phenyl-β-benzyl-zimtsäure $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Nitril $C_{22}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 5 g Benzylcyanid und 8,4 g Desoxybenzoin, gelöst in 3 Tln. Alkohol, mit Natriumäthylat aus 0,1 g Natrium (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 547). — Krystalle (aus 1 Tl. Eisessig + 1 Tl. Alkohol). F: 212°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, sehr leicht in Eisessig.

3. α.α.δ-Triphenyl-α-butylen-β-carbonsäure, β.β-Diphenyl-α-[β-phenäthyl]-acrylsäure $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):C(C_6H_5)_2$.

β.β-Diphenyl-α-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-acrylsäure-nitril $C_{23}H_{17}NBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C(CN):C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem β.β-Diphenyl-α-styryl-acrylsäure-nitril (S. 720) und Brom in Chloroform (STAUDINGER, *B.* **42**, 4258). — Krystalle. F: 143—144°.

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. Dinaphthyl-(2.2')-carbonsäure-(1), 2-[Naphthyl-(2)]-naphthoesäure-(1), Picensäure $C_{21}H_{14}O_2 = C_{10}H_7\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Tl. Picylenketon (Bd. VII, S. 542) in ein auf 260° erhitztes Gemisch aus 20 Tln. KOH und 1 Tl. Wasser (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* **284**, 71). Entsteht auch beim Schmelzen von Picenchinon (Bd. VII, S. 839) mit Kali (B., CH.). — Flocken (aus Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — Beim Stehen mit viel konz. Schwefelsäure entsteht Picylenketon; ebenso beim Erhitzen des Silbersalzes. Bei der Destillation der Säure mit Calciumhydroxyd im Vakuum entsteht β.β-Dinaphthyl neben Picylenketon. — $AgC_{21}H_{13}O_2$.

2. Carbonsäuren $C_{22}H_{16}O_2$.

1. ***a.a-Dinaphthylessigsäure*** $C_{22}H_{16}O_2 = (C_{10}H_7)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Man löst Di-$\alpha$-naphthyl-chlormethan in Benzol, verdünnt mit Äther, versetzt mit Magnesium und etwas Jod, erhitzt bis zum Verschwinden der Jodfarbe und leitet unter weiterem Erhitzen CO_2 ein (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2385). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 228,5° (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Petroläther, Ligroin, Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform. — Spaltet beim Erhitzen auf 260° Kohlendioxyd ab. Wird von rauchender Schwefelsäure unter CO-Abspaltung in Di-α-naphthyl-carbinol übergeführt. — Natriumsalz. Nadeln. Fast unlöslich in starker NaOH; wird in sehr verd. alkal. Lösungen hydrolytisch gespalten. — Kupfersalz. Hellblaue Nadeln. F: 205° (Zers.). — Silbersalz. Nadeln. F: 205° (Zers.).

Chlorid $C_{22}H_{15}OCl = (C_{10}H_7)_2CH \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von $\alpha.\alpha$-Dinaphthylessigsäure in Acetylchlorid mit PCl_5 (SCH., M., *B.* **42**, 2386). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 167—169° (korr.) unter Abspaltung von CO. Schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Alkohol, Äther, ziemlich in heißem Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform.

2. ***Isophthalacencarbonsäure*** $C_{22}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Isophthalacen (Bd. V, S. 729) bei der Reduktion von Isophthalaconcarbonsäureäthylester $C_{21}H_{11}O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1328) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 170—175° (ERRERA, *G.* **38** II, 594). — Gelbliche Blättchen oder Nadeln (aus Essigsäure). F: 286° bis 287° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Xylol, leichter in Essigsäure. — Liefert bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub Isophthalacen. — $NaC_{22}H_{15}O_2 + 4^1/_2 H_2O$. Gelbliche Krystalle.

[Formel: CH_3, CH_2, CH_2, CO_2H]

Äthylester $C_{24}H_{20}O_2 = C_{21}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Isophthalacencarbonsäure mit absol. Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ERRERA, *G.* **38** II, 595). — Schmutziggelbes Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 172—173° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas in Essigsäure, leicht in Benzol.

3. $\alpha.\alpha.\delta$-Triphenyl-$\alpha.\gamma$-butadien-β-carbonsäure, $\beta.\beta$-Diphenyl-α-styryl-acrylsäure $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CO_2H):C(C_6H_5)_2$.

Nitril $C_{23}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CN):C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylketen-Chinolin $2\,C_{14}H_{10}O + C_9H_7N$ (Syst. No. 3077) und Cinnamoylcyanid $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CN$ im Wasserstoffstrom bei ca. 130° (STAUDINGER, *B.* **42**, 4257). — Goldgelbe Blättchen (aus Methylalkohol). F: 157—159°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Benzol und heißem Alkohol.

15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. Picendihydrid-carbonsäure, Dihydropicencarbonsäure $C_{23}H_{16}O_2$ oder Picencarbonsäure $C_{23}H_{14}O_2$ s. S. 721.

2. 8-Benzhydryl-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Benzhydryl-naphthoesäure-(1) $C_{24}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

B. Aus Diphenylacenaphthenon (Bd. VII, S. 543) beim Kochen mit alkoh. Kali (BESCHKE, *A.* **369**, 202). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 225—226°. — $AgC_{24}H_{17}O_2$.

3. $\alpha.\beta$-Diphenyl-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{25}H_{20}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

B. Bei der Einwirkung von α-Naphthylmagnesiumbromid auf α-Phenylzimtsäure-methylester wird $\alpha.\beta$-Diphenyl-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure-methylester in zwei (möglicherweise stereoisomeren) Formen erhalten; beide liefern bei der Verseifung mit alkoh. Kali oder mit konz. Salzsäure eine und dieselbe $\alpha.\beta$-Diphenyl-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 162). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 171°. — Gibt beim Kochen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure den bei 128° schmelzenden Methylester.

$\alpha.\beta$-Diphenyl-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure-methylester $C_{26}H_{22}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel.

Hochschmelzende Form. Pyramiden oder Prismen (aus Essigester + Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin.

Niedrigschmelzende Form. Prismen (aus Alkohol). F: 128°.

16. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. **Picencarbonsäure** $C_{23}H_{14}O_2 = \begin{matrix} HC-C_{10}H_5\cdot CO_2H \\ | \\ HC-C_{10}H_6 \end{matrix}$ oder **Picendihydrid-carbonsäure, Dihydropicencarbonsäure** $C_{23}H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C-C_{10}H_5\cdot CO_2H \\ | \\ H_2C-C_{10}H_6 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Picenchinoncarbonsäure $\begin{matrix} OC-C_{10}H_5\cdot CO_2H \\ | \\ OC-C_{10}H_6 \end{matrix}$ (Syst. No. 1329) mit 10 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und 0,5 Tln. rotem Phosphor auf 175° (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* **284**, 79). — F: 245°. Leicht löslich in kochendem Benzol.

2. **2'-Benzhydryl-diphenyl-carbonsäure-(2), 2-[2-Benzhydryl-phenyl]-benzoesäure** $C_{26}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von ms.ms-Diphenyl-phenanthron (Bd. VII, S. 548) mit alkoh. Kali auf 150—190° (ACREE, *Am.* **33**, 188). — F: 180—190°.

17. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. **2'-[Fluorenyl-(9)]-diphenyl-carbonsäure-(2)** $C_{26}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von „Tetraphenylenpinakolin" (Bd. VII, S. 551) mit alkoh. Kali (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2155). — F: 242—244°. — Wird bei 340° größtenteils in „Tetraphenylenpinakolin" zurückverwandelt. Bei der Oxydation in alkal. Lösung entsteht die Säure $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1098).

2. **α.α-Diphenyl-β-diphenylen-propionsäure, Diphenyl-fluorenyl-(9)-essigsäure** $C_{27}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids der α.α-Diphenyl-β-diphenylen-äthan-α.β-dicarbonsäure (Syst. No. 2488) mit äthylalkoholischem Kali (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 738). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 239° (Zers.). — Bei der Destillation entstehen Diphenylmethan, Fluoren und Diphenylessigsäure, während der größte Teil der Säure verharzt. Permanganat (in alkal. Lösung) oxydiert zu Benzophenon, Fluorenon und α.α-Diphenyl-β-diphenylen-äthylen (Bd. V, S. 748); dieser Kohlenwasserstoff entsteht auch bei Destillation der Diphenyldiphenylenpropionsäure mit Natronkalk neben Fluoren und Diphenylmethan. — Kaliumsalz. Schwer löslich in alkal. Wasser. — $AgC_{27}H_{19}O_2$. Amorph.

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_5H_6O_4$.

1. ***Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)*** (Äthylenmalonsäure, Vinaconsäure) $C_5H_6O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *B.* **17**, 58, 323; **18**, 1734; **19**, 1049; *Soc.* **47**, 817; **51**, 14; SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 206. — *B.* Der Diäthylester entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid mit je 2 Mol.-Gew. Malonester und alkoh. Natriumäthylat auf 100° (PERKIN, *Soc.* **47**, 807; STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **45**, 478; vgl. FITTIG, RÖDER, *B.* **16**, 372; *A.* **227**, 13), neben wenig Äthylendimalonsäure-

tetraäthylester (P., *B.* **19**, 2038; **26**, 2243; *Soc.* **51**, 18; **65**, 574). Man verseift den Diäthylester durch Kochen mit alkoh. Kali (P., *Soc.* **47**, 810) oder Barytwasser (Fi., Rö.). Beim Kochen von 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) (s. u.) mit wäßr. Kalilauge (Carpenter, Perkin, *Soc.* **75**, 927). — Wasserfreie dünne Prismen oder Nadeln (aus $CHCl_3$) (Fi., Rö.); wasserfreie Prismen (aus Äther); triklin pinakoidal (Haushofer, *Z. Kr.* **11**, 153; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 422). Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser) (Fi., Rö.; P., *Soc.* **47**, 811). F: 138,5—139° (St., K.), 139° (Fi., Rö.), 140° (Buchner, *B.* **23**, 704), 140—141° (P., *Soc.* **47**, 810). Löslich in Chloroform, leicht löslich in Äther, äußerst leicht in Wasser (P., *Soc.* **47**, 810). Molekulare Verbrennungswärme: 483,2 Cal. (konstanter Druck), 483,5 Cal. (konstantes Volumen) (St., K., *J. pr.* [2] **45**, 483). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25° (bestimmt durch Leitfähigkeit): $2{,}00 \times 10^{-2}$ (Bone, Sprankling, *Soc.* **83**, 1379), $2{,}14 \times 10^{-2}$ (Smith, *Ph. Ch.* **25**, 204). Dissoziationskonstante für die zweite Stufe k_2 (bestimmt durch Zuckerinversion bei 100° mittels des sauren Natriumsalzes): $1{,}2 \times 10^{-7}$ (Smith, *Ph. Ch.* **25**, 224).

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) spaltet bei der trocknen Destillation CO_2 ab unter Bildung von Cyclopropancarbonsäure (Perkin, *Soc.* **47**, 815; Rupe, *A.* **327**, 182), sowie Butyrolacton (Fittig, Röder, *A.* **227**, 23; Autenrieth, *B.* **38**, 2548). In der Kälte beständig gegen alkal. $KMnO_4$-Lösung (Pe., *Soc.* **47**, 811; Buchner, *B.* **23**, 704); wenig angreifbar durch Chromsäure (Pe.); beständig in siedender wäßr. Lösung gegen Natriumamalgam (Fi., Rö.; Pe.; B.). Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure in der Kälte kein CO_2 (Franchimont, *R.* **4**, 398; *B.* **19**, 1051; vgl. jedoch Marburg, *A.* **294**, 128). Verbindet sich langsam im zerstreuten Tageslicht mit Brom in Chloroform zu $\alpha.\gamma$-Dibrom-äthylmalonsäure (Bd. II, S. 646) (Fi., Marburg, *B.* **18**, 3413; M., *A.* **294**, 125 Anm.). Liefert mit höchst konz. Bromwasserstoffsäure γ-Brom-äthylmalonsäure (Bd. II, S. 646) (Fi., Rö.; Pe., *Soc.* **47**, 814). Geht beim kurzen Kochen mit verd. Schwefelsäure (gleiche Vol. Wasser und konz. Säure) in das Lacton der γ-Oxy-äthylmalonsäure (Butyrolacton-α-carbonsäure, Syst. No. 2619) über (Fi., Rö.). — Wird von Mycelpilzen nicht assimiliert (Buchner, Papendieck, *A.* **284**, 215).

$CuC_5H_4O_4 + H_2O$. Tiefblaue Krystalle. Hält das Krystallwasser bis gegen 170° fest (Perkin, *Soc.* **47**, 812). Wenig löslich in heißem Wasser (P.). — $AgC_5H_5O_4$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (Fittig, Röder, *A.* **227**, 18). — $Ag_2C_5H_4O_4$. Mikroskopische Nadeln. Etwas löslich in heißem Wasser (Fi., Rö.; P., *Soc.* **47**, 812). — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Große Prismen. Verliert $3H_2O$ bei 120° (Fi., Rö.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (Fi., Rö.). — $BaC_5H_4O_4$. Mikrokrystalliner Niederschlag (P.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (Fi., Rö.). — $PbC_5H_4O_4$. Amorpher Niederschlag. Etwas löslich in heißem Wasser (P.).

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_3H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entstehung aus Äthylenbromid und Natriummalonester s. S. 721 bei der freien Säure. Aus dem Silbersalz der Säure und C_2H_5I (Perkin, *B.* **18**, 1736). Durch Einleiten von HCl in die kalte absol.-alkoh. Lösung des 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylesters (s. u.) (Barthe, *Bl.* [3] **35**, 42). — Farbloses Öl. Kp_{70}: 130° (Ba.); Kp_{720}: 210°; Kp_{760}: 213° (Perkin, *Soc.* **47**, 810). D_4^7: 1,0708 (Gladstone, *B.* **19**, 1051; *Soc.* **51**, 852); D_{15}^{15}: 1,06455; D_{25}^{25}: 1,05657 (P., *Soc.* **51**, 852). n_A^7: 1,4351; n_D^7: 1,4399; n_H^7: 1,4554 (Gl.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **51**, 853; *B.* **19**, 1052. — Wird von Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylat unter verschiedenen Bedingungen nicht angegriffen (P., *B.* **18**, 1735; **19**, 1049). Mit Malonester und alkoh. Natriumäthylat bei 100° entsteht in geringer Menge Äthylendimalonsäuretetraäthylester (Bd. II, S. 862) (Bone, Perkin, *Soc.* **67**, 112). Gibt mit Bernsteinsäureester in Äther in Gegenwart von Natriumamid bei 8—10° neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 130° die Verbindung $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO - CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ C(:NH) \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 1354) (Radulescu, *B.* **42**, 2771).

Mononitril, 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_5H_5O_2N = C_3H_4(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht [neben dem Ester $NC \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ C(:NH) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 1331a) (Best, Thorpe, *Soc.* **95**, 686, 696)] aus Cyanessigester, alkoh. Natriumäthylat und Äthylenbromid beim Kochen (Carpenter, Perkin, *Soc.* **75**, 924; Barthe, *Bl.* [3] **35**, 41); man verseift mit kalter methylalkoholisch-wäßr. Kalilauge (C., P.), durch Eindampfen mit alkoh. Natriumäthylat im Vakuum, Aufnehmen mit Wasser und Neutralisieren mit HCl (Ba.). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 140° (Ba.), 149° (C., P.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Äther, Benzol, schwer in Petroläther (C., P.). — Gibt beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (C., P.). — $AgC_5H_4O_2N$. Prismen (C., P.). — $Mg(C_5H_4O_2N)_2 + H_2O$. Stark hygroskopische Krystalle (aus Wasser) (Ba.). — $Ba(C_5H_4O_2N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 160°) (C., P.).

1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_7H_9O_2N = C_3H_4(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorigen Artikel. — Farblose Flüssigkeit. Kp_{80}: 137° (Barthe, *Bl.* [3] **35**, 42). Kp_{766}: 210—211°; D_4^0: 1,0783 (Carpenter, Perkin, *P. Ch. S.* No. 210; *Soc.* **75**, 925). — Beim

Einleiten von HCl in die kalte absol.-alkoh. Lösung entsteht Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (BA.). 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester liefert beim Erhitzen mit Cyanessigester und etwas Natriumcyanessigester in Alkohol hauptsächlich den Ester $NC\cdot CH\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{C(:NH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 1331a), gibt beim Erhitzen mit alkoholfreiem Natriumcyanessigester in Gegenwart von trocknem Benzol jedoch α.α'-Dicyan-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 862) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 697, 699).

1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid $C_5H_6ON_2 = C_3H_4(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln des 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylesters mit starkem Ammoniak (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* **75**, 926). — Weiße Nadeln. F: 160°.

2. ***Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = H_2C\langle{}^{CH\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$.

a) ***cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2476) dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2) (Syst. No. 1005) auf 184—190° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **17**, 1187). Das Anhydrid erhält man beim Erhitzen von Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) (Syst. No. 1022) auf 200—230° (GU., DRESSEL, *A.* **256**, 197; vgl. auch PERKIN, *B.* **19**, 1056), neben der trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (GREGORY, PERKIN, *Soc.* **83**, 784; vgl. PE., *Soc.* **87**, 359; GU., LOBECK, *J. pr.* [2] **77**, 53). Das Anhydrid entsteht ferner beim Erhitzen des Silbersalzes der trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (s. u.) (BUCHNER, PAPENDIECK, *A.* **284**, 216), ferner aus der trans-Säure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 200° (GR., PE., *Soc.* **83**, 785; vgl. PE., *Soc.* **87**, 359). Das Anhydrid wird durch Erwärmen mit Wasser in die freie Säure übergeführt (Co., GU.; GR., PE., *Soc.* **83**, 786; GU., LO.). — Prismen (aus Äther oder Wasser). Monoklin prismatisch (SCHMIDT, *A.* **284**, 17; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 422). F: 139° (GU., LO.), 139—140° (GR., PE., *Soc.* **83**, 787). Löslich in 0,89 Tln. Wasser von 20° (BU., PA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (Co., GU.), schwer in Chloroform, Benzol, Petroläther (GR., PE.). Leicht löslich in konz. Salzsäure (GR., PE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}0\times 10^{-4}$ (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **83**, 1379). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 484,1 Cal., bei konstantem Volumen: 484,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **45**, 483). — cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) wird durch Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf 150° in die trans-Form umgewandelt, besser noch durch Schmelzen des Kaliumsalzes mit Kali bei 235—245° (BU., PA.). Wird von Natriumamalgam und von sodaalkalischer $KMnO_4$-Lösung nicht verändert (BU., *B.* **23**, 705). Durch Erhitzen der cis-Form der Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) mit PCl_5, Brom und Phosphor und Zers. der entstandenen Chloride durch heißes Wasser entstehen dieselben zwei isomeren Dibrom-trans(?)-cyclopropan-dicarbonsäuren-(1.2) wie aus der trans-Form (BU., WEDEMANN, *B.* **38**, 1600). Die cis-Form wird von Mycelpilzen nicht assimiliert (BU., PA.). — $CaC_5H_4O_4$. Seideglänzende Krystalle (Co., GU.).

b) ***trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$.

α) ***Inakt. trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus α-Brom-glutarsäure-diäthylester und alkoh. Kali (BOWTELL, PERKIN, *P. Ch. S.* No. 216; *C.* **1900** I, 284). Beim Kochen von α-Brom-glutarsäure-diäthylester mit Diäthylanilin oder methylalkoholischem Kali (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 367). Bei der Oxydation der 2-Styryl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (S. 645) in sodaalkalischer Lösung durch $KMnO_4$ (v. D. HEIDE, *B.* **37**, 2105). Durch Erhitzen der Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) (Syst. No. 1022) auf 230°, neben dem Anhydrid der cis-Säure (GREGORY, PE., *Soc.* **83**, 784; vgl. PE., *Soc.* **87**, 359; GUTHZEIT, LOBECK, *J. pr.* [2] **77**, 53). Durch Oxydation der trans-2-Aminophenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1906) mit Kaliumpermanganat in zunächst alkal., schließlich saurer Lösung (BUCHNER, GERONIMUS, *B.* **36**, 3786). Der Dimethylester entsteht beim Erhitzen von Pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (Syst. No. 3666) auf 160—185°, neben Glutaconsäuredimethylester (BUCHNER, *B.* **23**, 703; BU., PAPENDIECK, *A.* **273**, 234), ferner aus Pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4 bezw. 4.5)-dimethylester bei 200° (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1891); man verseift den Dimethylester durch Kochen mit verd. Natronlauge (BU.). Man erhält die trans-Säure aus der cis-Säure, wenn man das Kaliumsalz bei 235—245° mit Kali schmilzt (BU., PA., *A.* **284**, 213). — Nädelchen (aus Äther); Tafeln (aus Aceton-Benzollösung). Monoklin prismatisch (SCHMIDT, *A.* **284**, 213; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 423). F: 175° (BU.; GR., PE.; GU., LO.). Kp_{30}: ca. 210° (BU., PA., *A.* **284**, 214); destilliert fast ohne Zersetzung (BU.; GR., PE.). 1 Tl. löst sich in 5,09 Tln. Wasser (BU., PA., *A.* **284**, 213). Fast unlöslich in Toluol, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Wasser (GR., PE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}06\times 10^{-4}$ (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **83**, 1380). — trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)

gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 200° das Anhydrid der cis-Säure (GR., PE.; vgl. PE.). Auch beim Erhitzen des Silbersalzes der trans-Säure entsteht das Anhydrid der cis-Form (BU., PA., *A*. **284**, 216). Die trans-Säure wird weder von Natriumamalgam + Wasser noch von alkal. $KMnO_4$-Lösung + Soda angegriffen (BU.). Acetylchlorid ist ebenfalls ohne Einwirkung (BU.). — Durch Erhitzen der trans-Säure mit PCl_5, Brom und Phosphor und Zers. der entstandenen Chloride mit heißem Wasser entstehen dieselben zwei Dibrom-cyclopropan-trans(?)-dicarbonsäuren-(1.2) wie aus der cis-Säure (BU., WEDEMANN, *B*. **38**, 1601). — $Ag_2C_5H_4O_4$. Schwer löslich in siedendem Wasser (BU.). — $CaC_5H_4O_4 + 4^1/_2 H_2O$. Krystalle, die erst bei 220° wasserfrei werden (BU., PA., *A*. **284**, 215).

x.x-Dibrom-trans (?)-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzpunkt 282° $C_5H_4O_4Br_2 = C_3H_2Br_2(CO_2H)_2$. *B*. Durch Erhitzen der cis- oder der trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) mit PCl_5, Brom und Phosphor auf 150—160° und Zers. der entstandenen Chloride mit heißem Wasser; die entstehenden Isomeren sind durch Chloroform trennbar, in dem die Säure vom Schmelzpunkt 282° schwerer löslich ist (BUCHNER, WEDEMANN, *B*. **38**, 1600). — Prismen (aus Chloroform + wenig Äther). Färbt sich, rasch erhitzt, bei ca. 275° dunkel und schmilzt bei 282° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther. — Gegen sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung beständig. Wird durch siedendes Wasser nicht verändert. Wird von Natriumamalgam + Wasser sowie von Zinkstaub + Eisessig zu trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) reduziert.

x.x-Dibrom-trans (?)-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzpunkt 202° $C_5H_4O_4Br_2 = C_3H_2Br_2(CO_2H)_2$. *B*. s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Chloroform). F: 202°; leichter löslich als die Säure vom Schmelzpunkt 282° (BU., WE.). — Verhält sich gegen $KMnO_4$, siedendes Wasser und Reduktionsmittel wie die Säure vom Schmelzpunkt 282° (BU., WE.).

β) ***Rechtsdrehende trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$. *B*. Durch Spaltung der inaktiven Säure mit Brucin oder Chinin (BUCHNER, v. D. HEIDE, *B*. **38**, 3115). — F: 175°. $[\alpha]_D^{27}$: +84,87°.

γ) ***Linksdrehende trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$. *B*. Durch Spaltung der inaktiven Säure mittels Cinchonidins (BU., v. D. H., *B*. **38**, 3117). — F: 175°. $[\alpha]_D^{27}$: −84,40°.

2. Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$.

1. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_6H_8O_4 = H_2C{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C{<}{CO_2H \atop CO_2H}$. *B*. Der Diäthylester entsteht, wenn man in eine abgekühlte Lösung von 14,5 g Natrium in 160 g absol. Alkohol ein Gemisch von 100 g Malonsäurediäthylester und 64 g Trimethylenbromid unter Kühlung einträgt; die völlig neutral reagierende Flüssigkeit gießt man in das 2—3-fache Volumen Wasser, sättigt mit NaCl, schüttelt mit Äther aus und destilliert den Äther ab; der Rückstand wird im Dampfstrom destilliert, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung mit Soda gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und destilliert (PERKIN, *Soc*. **51**, 2). Zu einer Lösung von 46 g Natrium in Alkohol fügt man 230 g Malonester und alsdann auf einmal 320 g 3-Chlor-1-brom-propan. Das Gemisch wird 2 Stdn. auf dem Wasserbad nicht über 70°, hierauf langsam zum Sieden erhitzt und 2 Stdn. gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit versetzt man mit einer Lösung von 46 g Natrium in 500 g Alkohol und kocht wieder 4 Stdn. am Rückflußkühler; nach der Entfernung des Alkohols säuert man mit H_2SO_4 an und trennt den Ester mittels Wasserdampfes von den nebenher entstehenden Kondensationsprodukten (KISHNER, Ж. **37**, 507; *C*. **1905 II**, 761). Der Ester wird durch Erwärmen mit alkoh. Kali verseift (P.). Die Säure entsteht auch aus 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1) (S. 725) durch Kochen mit Kalilauge (CARPENTER, PERKIN, *Soc*. **75**, 931). — Prismen (aus Äther oder Wasser). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Soc*. **51**, 5; vgl. *Groth*, *Ch. Kr*. **3**, 472). F: 154—156° (P.), 157° (C., P.). Leicht löslich in Wasser, mäßig leicht in Äther, Benzol, $CHCl_3$, spärlich in Petroläther (P.). Molekulare Verbrennungswärme: 642,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr*. [2] **45**, 486). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25° (bestimmt durch Leitfähigkeit): $7,7 \times 10^{-4}$ (ST., K., *J. pr*. [2] **45**, 480), $8,0 \times 10^{-4}$ (SMITH, *Ph. Ch*. **25**, 205), $8,33 \times 10^{-4}$ (WALKER, *Soc*. **61**, 705); Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 (bestimmt durch Zuckerinversion bei 100° mittels des saurenNatriumsalzes): $3,0 \times 10^{-7}$ (SMITH, *Ph. Ch*. **25**, 226). — Zerfällt bei 210—220° in Cyclobutancarbonsäure und CO_2 (P.). Wird von Brom in Chloroform oder von konz. wäßr. Bromwasserstoffsäure in der Kälte nicht angegriffen (P.). Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure in der Kälte kein CO_2 (FRANCHIMONT, *R*. **4**, 398; *B*. **19**, 1051). — $CuC_6H_6O_4 + 1(?)H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blaue, anscheinend monokline Nadeln (P.). — $Ag_2C_6H_6O_4$. Niederschlag (P.). — $BaC_6H_6O_4 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem

Wasser (P.). — $PbC_6H_6O_4$ + aq. Amorpher Niederschlag, der bei heftigem Schütteln krystallinisch wird; fast unlöslich in Wasser (P.). Enthält lufttrocken $1H_2O$; wird beim Trocknen im Vakuum wasserfrei (C., P.).

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Flüssigkeit von Camphergeruch. Kp_{720}: 220—221° (PERKIN, *Soc.* 51, 3); Kp_{12}: 104—105° (ZELINSKY, GUTT, *B.* 40, 4745). D_4^0: 1,05328; D_{15}^{15}: 1,04817; D_{25}^{25}: 1,04051 (P.); D_4^{10}: 1,0554; D_4^{20}: 1,0456 (Z., G.). n_D^{19}: 1,4346 (Z., G.). n_A^{26}: 1,4353; n_D^{26}: 1,4330; n_H^{26}: 1,4477 (GLADSTONE, *Soc.* 51, 4). Magnetische Rotation: P. — Brom greift erst beim Kochen an (P.).

Mononitril, 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_6H_7O_2N = C_4H_6(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Der (nicht rein erhaltene) Äthylester entsteht beim Kochen von Trimethylenbromid, Cyanessigester und alkoh. Natriumäthylat; man verseift mit kaltem methylalkoh. Kali (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* 75, 930). — Seideglänzende Nadeln (aus CS_2 und Äther). F: 69—70°. Ist sublimierbar. — Zerfällt bei 160° in CO_2 und Cyancyclobutan. — $AgC_6H_6O_2N$. — $Ba(C_6H_6O_2N)_2 + {}^1/_2 H_2O$.

2. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** (Äthylenbernsteinsäure) $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} H_2C-CH \cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ H_2C-CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) über den Schmelzpunkt (PERKIN, *Soc.* 51, 22; 65, 582; *B.* 26, 2244). — *Darst.* Man erhitzt Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) mit etwas Wasser im Rohr auf 180—200°; zur Reinigung stellt man aus der Säure (mit Alkohol und HCl) den Diäthylester dar, destilliert diesen im Vakuum, verseift mit alkoh. Kali und behandelt das Kaliumsalz mit verd. Schwefelsäure und Äther (P., *Soc.* 51, 23). Darstellung aus dem rohen Cyclobutantetracarbonsäureester über das Anhydrid der cis-Cyclobutandicarbonsäure-(1.2): STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 479; P., *Soc.* 65, 580. — Platten (aus Wasser), Prismen (aus Benzol). F: 137—138° (P., *Soc.* 65, 583), 138° (ST., KL.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Benzol (P., *Soc.* 51, 24). Molekulare Verbrennungswärme: 642,5 Cal. (ST., KL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $0,66 \times 10^{-4}$ (WALKER, *Soc.* 65, 583). — Wird von konz. Salzsäure bei 190° in die trans-Säure umgelagert (P., *Soc.* 65, 585). Geht beim Erhitzen auf 300° (P., *Soc.* 51, 25), sowie beim Kochen mit Acetylchlorid (P., *B.* 26, 2244; *Soc.* 65, 585) in das Anhydrid (Syst. No. 2476) über. Brom in Gegenwart von rotem Phosphor erzeugt ein Dibromderivat (s. u.) (P., *Soc.* 65, 583). Sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung greift nur sehr langsam an (P., *B.* 26, 2244; *Soc.* 65, 583). Die ammoniakalische Lösung der Säure scheidet mit $BaCl_2$ erst beim Kochen sechsseitige Tafeln des schwer löslichen Bariumsalzes ab (P., *Soc.* 51, 24). — $Ag_2C_6H_6O_4$. Amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (P., *Soc.* 51, 24).

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Siedet fast unzersetzt bei 225° (PERKIN, *Soc.* 65, 584).

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{720}: 238—242° (PERKIN, *Soc.* 51, 23).

Diamid $C_6H_{10}O_2N_2 = C_4H_6(CO \cdot NH_2)_2$. Durchsichtige Prismen (aus Wasser). F: ca. 228°; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (PERKIN, *Soc.* 65, 584).

1.2-Dibrom-cis-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) $C_6H_6O_4Br_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CBr \cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ H_2C \cdot CBr \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus 10 g cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid, 3 g rotem Phosphor und 70 g Brom; nach 6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade gibt man nochmals 3 g roten Phosphor und 70 g Brom hinzu und erhitzt noch 15 Stdn. lang; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser (PERKIN, *Soc.* 65, 966). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). F: 202—205° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Kalioder Barytlauge, ferner beim Erwärmen mit konz. KI-Lösung auf 100°, ferner bei Einw. von Ag_2O und warmem Wasser 2-Brom-cyclobuten-(1)-carbonsäure-(1); in letztem Falle entsteht außerdem Cyclobutandiol-(1.2)-dicarbonsäure-(1.2). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein Anhydrid (Syst. No. 2476).

Dimethylester $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_4H_4Br_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Ligroin). F: 88° bis 89° (PERKIN, *Soc.* 65, 967). — Beim Kochen mit alkoh. KI entsteht Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (P.).

b) ***trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$. *B.* Bei 3 bis 4-stdg. Erhitzen der cis-Säure mit konz. Salzsäure auf 190° (PERKIN, *Soc.* 65, 585). — Nadeln (aus Salzsäure). F: 131° (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $0,28 \times 10^{-4}$ (WALKER, *Soc.* 65, 586). — Wird von Acetylchlorid bei 160° nicht verändert (P.).

3. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_6H_8O_4 = HO_2C\cdot HC<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)*** („o-Tetrylendicarbonsäure") $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 332. — *B.* Der Diäthylester entsteht neben demjenigen der trans-Säure durch Behandeln von α-Chlor-propionsäure-äthylester mit alkoholfreiem Natriumäthylat bei 60—70° und Zersetzung des Produktes mit H_2SO_4; das Estergemisch wird durch siedendes methylalkoholisches Kali verseift. Aus dem Säuregemisch wird durch Lösen in Wasser und Sättigen mit HCl die trans-Form abgeschieden, während die cis-Form aus der eingedampften Mutterlauge isoliert werden kann (H., P., *Soc.* **73**, 332, 337). cis-Cyclobutan-dicarbonsäure entsteht ferner durch Verseifen von Methylenmalonsäure-diäthylester $CH_2:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ mit alkoh. Kali und Destillation der erhaltenen Säure bei gewöhnlichem Druck (BOTTOMLEY, PERKIN, *Soc.* **77**, 298, 308). Über den Verlauf dieser Reaktion s. SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1778. Durch Behandlung des α.α'-Dibrom-α-brommethyl-glutarsäure-dimethylesters (Bd. II, S. 657) in Essigsäure mit Zink und Verseifung des erhaltenen Esters mit alkoh. Kali (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1173). Durch Kochen von Paramethylenmalonsäure-diäthylester $(C_8H_{12}O_4)_x$ (Bd. II, S. 758) mit alkoh. Kali und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 180—220° (H., P., *Soc.* **73**, 343). Man erhitzt 20 g Methylendimalonsäure-tetraäthylester $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ mit 30 g Methylal und 0,5 g $ZnCl_2$ 2 Stdn. auf 150—160° und 1 Stde. auf 170°, gießt das Produkt in Wasser, äthert aus und kocht den unter 20 mm Druck bei 200—220° übergehenden Anteil des äther. Extraktes mit verdünnter Salzsäure (P., S., *Soc.* **95**, 1171). Beim Erhitzen von Methoxymethyl-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 442) mit verdünnter Salzsäure (S., *Soc.* **93**, 1781). Aus δ-Oxy-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure (S., *Soc.* **93**, 1782). Bei 12-stdg. Erhitzen von δ-Methoxy-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-tetraäthylester mit verdünnter Salzsäure (P., *Soc.* **93**, 1785; P., S., *Soc.* **95**, 1171). — Fast rechtwinklige Rhomben oder Prismen (aus Wasser). F: 135—136° (H., P., *Soc.* **73**, 338; P., S.), 138—139° (MARKOWNIKOW, Ж. **22**, 285; *B.* **23** Ref., 432). Siedet unter Anhydridbildung bei 252° (M.). 1 Tl. löst sich bei 21° in 2,9 Tln. Wasser (M.). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, sehr schwer in absol. Äther (M.). — Beim Erhitzen mit wäßr. Bromwasserstoffsäure entsteht α'-Brom-α-methyl-glutarsäure (P., S.). Liefert mit PCl_5 ein Chlorid, das durch Erhitzen mit Brom auf 100° und Zersetzung mit Eis α.α'-Dibrom-α-brommethyl-glutarsäure gibt (P., S.). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid (Syst. No. 2476) (H., P.; P., S.). — $Ag_2C_6H_6O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in siedendem Wasser (M.). — $BaC_6H_6O_4 + 2H_2O$. Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem; das wasserfreie Salz löst sich in 150 Tln. kalten Wassers (M.).

b) ***trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)*** („p-Tetrylendicarbonsäure") $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 331, 337. — *B.* s. bei cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3). — Prismen (aus Wasser). F: 170—171° (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, Ж. **12**, 452; *A.* **208**, 337; H., P.). Sublimiert in feinen Nadeln (M., K.). 1 Tl. löst sich bei 17—20° in 26 Tln. kalten Wassers (M., Ж. **22**, 280; *B.* **23** Ref., 432). In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (M., K.; M.). — Wandelt sich beim Erhitzen über 300° teilweise in das Anhydrid der cis-Säure (Syst. No. 2476) um (M.). Salpetersäure wirkt wenig ein (M., K.). Natriumamalgam ist ohne Wirkung (M., K.). Nimmt direkt kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom werden CO_2 und HBr gebildet (M., K.). Verbindet sich nicht mit HBr oder HI (M., K.). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—160° entstehen jodfreie Säuren (M., K.). Gibt mit Acetylchlorid bei 100° eine krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 168,5—169°, vermutlich $C_4H_6(COCl)(CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)$ (M.). Das Silbersalz liefert mit Acetylchlorid in siedendem Äther das Doppelanhydrid $C_4H_6(CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (s. u.) (M.). Dieses entsteht auch beim Erwärmen der freien Säure mit Acetanhydrid (H., P.). — Die Salze krystallisieren meist schwer (M., K.). — $Ag_2C_6H_6O_4$. Krystallpulver (M.). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser (M., K.). — $PbC_6H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Einmal ausgeschieden, löst sich das Salz sehr schwer in Wasser (M., K.).

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderem durch Einw. von Natriummethylat auf α-Chlor-propionsäure-methylester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, Ж. **12**, 453, 456; *A.* **208**, 338, 342). — Flüssig. Kp: ca. 220°.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei cis-Cyclobutan-dicarbonäure-(1.3). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 230° (M., K., Ж. **12**, 453; *A.* **208**, 338).

Doppelanhydrid aus trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) und Essigsäure $C_{10}H_{12}O_6 = C_4H_6(CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) mit Acetanhydrid (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 338); ferner aus dem Silbersalz dieser Säure und Acetylchlorid in siedendem Äther (MARKOWNIKOW, Ж. **22**, 282; *B.* **23** Ref., 432).

— Sirupöse Masse. — Wird durch Wasser unter Rückbildung von trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) gespalten (M.; H., P.). Zerfällt bei der Destillation in das Anhydrid der cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) und Acetanhydrid (M.).

4. ***2-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_6H_8O_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$.
B. Man versetzt die 40° warme Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 12—14 Tln. absol. Alkohols unter Umschütteln mit 1 Mol.-Gew. Malonsäureester und dann rasch mit 1 Mol.-Gew. Propylenbromid und erhitzt die Lösung sofort 5—6 Stdn.; man verjagt den Alkohol, extrahiert den Rückstand mit absol. Äther und fraktioniert nach Verdunsten des äther. Auszuges den Rückstand erst im Vakuum, dann bei gewöhnlichem Luftdruck; man verseift den erhaltenen Ester durch Erhitzen mit Barytwasser. Verwendet man zur Verseifung rohen, durch Fällung des Reaktionsgemisches mit Wasser erhaltenen Ester, so enthält die Methylcyclopropandicarbonsäure als Verunreinigung Malonsäure. Zur Entfernung der mitentstandenen Malonsäure behandelt man die freien Säuren mit heißem $CHCl_3$, in dem nur die Methylcyclopropandicarbonsäure leicht löslich ist. Zur Reinigung wird das saure Bariumsalz dargestellt (MARBURG, *A.* **294**, 112, 116). — Seideglänzende Nädelchen oder Krusten (aus Benzol). *F:* 113,5°. Löslich in 1 Tl. kaltem Wasser. Leicht löslich in Äther und heißem $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Benzol, unlöslich in CS_2 und in kaltem Ligroin. — Zerfällt bei der Destillation in CO_2, γ-Valerolacton und 2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1). Mit HBr entsteht [β-Brom-propyl]-malonsäure. Mit Brom und $CHCl_3$ im zerstreuten Tageslicht entsteht $\alpha.\gamma$-Dibrom-butan-$\alpha.\alpha$-dicarbonsäure. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht das Lacton der [β-Oxy-propyl]-malonsäure (Syst. No. 2619). Beständig gegen Reduktionsmittel und gegen $KMnO_4$. Rauchende Salpetersäure spaltet 3 Mol.-Gew. CO_2 ab. — $AgC_6H_7O_4$ (bei 100°). Prismen (aus heißem Wasser). — $Ag_2C_6H_6O_4$ (bei 70°). Flockiger Niederschlag, der krystallinisch wird. — $CaC_6H_6O_4+5H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_7O_4)_2+3H_2O$. Prismen oder Täfelchen. Löslich in 2—3 Tln. heißem Wasser. — $BaC_6H_6O_4+2H_2O$. Krusten. Verliert bei 100° nur $1H_2O$. Etwas schwerer löslich in Wasser als das saure Salz.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_3H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Erstarrt nicht bei —18°; Kp_{750}: 221—222°; Kp_8: 106—107°; D_4^0: 1,0546. $D_4^{18,5}$: 1,0382 (MARBURG, *A.* **294**, 114).

5. ***3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***cis-3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht durch Destillation von 3-Methyl-cyclopropantricarbonsäure-(1.1.2); dieses geht beim Erwärmen mit Wasser in die freie Säure über (PREISWERK, *B.* **36**, 1087). — Undeutliche Krystalle (aus Chloroform). F: 108°. Sehr leicht löslich in Wasser und Äther.

b) ***trans-3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Verseifen des 3-Methyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylesters mit alkoh. Kalilauge (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 159). — Sirup. — Liefert bei der Vakuumdestillation kein Anhydrid. Ist beständig gegen Brom. Gibt bei längerem Erhitzen anscheinend Äthylmaleinsäure. — $Ag_2C_6H_6O_4+{}^1/_2H_2O$.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_3H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Schwach gelbes Öl. Kp_{14}: 198° bis 200° (K., ST., *J. pr.* [2] **68**, 160).

c) ***Derivate der 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot C_3H_3(CO_2H)_2$, ***von denen nicht bekannt ist, ob sie zur cis- oder zur trans-Form gehören.***

1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)[1] $C_6H_6O_4Br_2$ = $CH_3\cdot BrC\!<\!\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ CBr\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus Methylcyclopropendicarbonsäure $CH_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ C\cdot CO_2H \end{matrix}$ (S. 769) durch 1-stdg. Erhitzen mit einem bedeutenden Überschuß von Brom auf 100° (FEIST, *B.* **26**, 761). — Körner (aus Wasser). F: 240° (Zers.). — Natriumamalgam liefert wieder die Säure $CH_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ C\cdot CO_2H \end{matrix}$.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen von GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 327, 357; **127**, 460.

Dimethylester $C_8H_{10}O_4Br_2 = CH_3\cdot C_3HBr_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 8 g des Methylcyclopropendicarbonsäure-dimethylesters $CH_3\cdot C\langle{}^{CH\cdot CO_2\cdot CH_3}_{C\cdot CO_2.CH_3}$ (S. 769) in 100 ccm Chloroform mit 3 ccm Brom (JONES, *Soc.* 87, 1064). — Nadeln (aus Petroläther). F: 76—77°. — Die Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig führt zum Ausgangsmaterial zurück.

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = CH_3\cdot C_3HBr_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (J., *Soc.* 87, 1065). — Flüssig. Kp_{30}: 185°. — Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig führt zum Ausgangsmaterial zurück.

Verbindung $C_9H_8O_8$. *B.* Man löst 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol, versetzt mit 2 Mol.-Gew. Malonester und dann mit 1 Mol.-Gew. des obigen Diäthylesters, verseift das Produkt mit KOH und säuert mit verd. Schwefelsäure an (JONES, *Soc.* 87, 1065). — Krystalle (aus Äther). F: 222° (Zers.). Löslich in Essigester und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Chloroform. — $Ag_3C_9H_5O_8$.

3. Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_7H_{10}O_4 = {}^{H_2C-CH_2}_{H_2C-CH_2}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Dinatriummalonester und 1.4-Dibrom-butan in Alkohol (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 96; STAUSS, *B.* 27, 1229); man verseift ihn mit methylalkoholischer (H., P.) oder wäßrig-alkoholischer (ST.) Kalilauge. — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 184—185° (H., P.), 176—178° (ST.) unter Zerfall in CO_2 und Cyclopentancarbonsäure. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, schwer in Benzol (H., P.). — Die Lösung in Soda entfärbt $KMnO_4$ nicht (H., P.). — $Ag_2C_7H_8O_4$. Amorph (H., P.).

2. ***Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_{10}O_4 = H_2C\langle{}^{CH_2-CH\cdot CO_2H}_{CH_2-CH\cdot CO_2H}$.

a) ***cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure (Syst. No. 2476) entsteht bei 2-stdg. Kochen der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid; man führt es durch Lösen in siedendem Wasser oder durch Lösen in Kalilauge und Ansäuern in die freie Säure über (PERKIN, *Soc.* 65, 588). — Nadeln (aus Wasser). F: 140°; geht bei 150—160° schnell in das Anhydrid über. Viel leichter löslich in Wasser als die trans-Säure. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,58\times10^{-4}$ (WALKER, *Soc.* 65, 577). — Geht durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° in die trans-Säure über.

1.2-Dibrom-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) $C_7H_8O_4Br_2 = H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CBr\cdot CO_2H}_{CH_2\cdot CBr\cdot CO_2H}$. *B.* Aus dem Anhydrid der cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) durch Erhitzen mit Brom und rotem Phosphor und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 980). Aus Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2) (S. 769) und Bromdampf (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 663). — Glänzende Krystalle (aus rauchender Bromwasserstoffsäure). F: 183—184° (Zers.); leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther (H., P.). — Liefert mit alkoh. Kali 2-Brom-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) (H., P.). Beim Kochen des rohen Dimethylesters (erhalten aus dem Produkt der Einwirkung von Brom und Phosphor auf das Anhydrid der cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) mit Methylalkohol) mit KI und Alkohol entsteht der Dimethylester der Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2) (H., P.).

b) ***trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen der cis-Säure mit konz. Salzsäure auf 180° (PERKIN, *Soc.* 65, 577, 590). — Beim Erhitzen von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) auf 200—220° (PE., *B.* 18, 3250; *Soc.* 51, 244). — *Darst.* Man kocht rohen Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester mit einem Gemisch aus 2—3 Vol. Eisessig, 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser 2 Tage und verjagt dann durch Wasserdampf die gelöste Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 65, 587; vgl. PE., PRENTICE, *Soc.* 59, 828). — Warzen (aus Wasser). F: 161° (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 487; SMITH, *Ph. Ch.* 25, 205), 160°; destilliert fast unzersetzt; leicht löslich in Essigester, heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther, $CHCl_3$, Benzol und Petroläther (PE., *Soc.* 51, 246). Molekulare Verbrennungswärme: 775,7 Cal. (konstantes Vol.), 776,0 Cal. (konstanter Druck) (ST., KL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25° (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessungen): $1,20\times10^{-4}$ (WALKER, *Soc.* 61, 706), $1,13\times10^{-4}$ (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 205). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 (bestimmt durch Zuckerinversion bei 100° mittels des sauren Natriumsalzes): $3,7\times10^{-7}$ (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 233). — Die trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) geht bei 300° in das Anhydrid der cis-Säure (Syst. No. 2476) über (PE., *Soc.* 51, 247; 65, 589). Dieses entsteht aus der trans-Säure auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Erhitzen mit Acetylchlorid auf 140° (PE., *Soc.* 65, 588). Kalte $KMnO_4$-Lösung in Gegenwart von Soda wird

nicht entfärbt (PE., *Soc.* **65**, 587). — $Ag_2C_7H_8O_4$. Amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (PE., *Soc.* **51**, 246). — Calciumsalz fällt beim Kochen des Ammoniumsalzes mit $CaCl_2$ krystallinisch aus und löst sich beim Erkalten nicht wieder (PE., *Soc.* **51**, 246).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_5H_8(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus roher trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) mit alkoh. Salzsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 245). — Flüssig. Kp: 249—252°.

3. ***Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_{10}O_4 = \begin{matrix}H_2C-CH(CO_2H)\\H_2C-CH(CO_2H)\end{matrix}>CH_2$.

a) ***cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. Bezeichnung als ***Norcamphersäure:*** KOMPPA, *B.* **42**, 898 Anm.; *A.* **368**, 133 Anm. — *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht durch Erhitzen von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) auf 145—160° und Kochen der Reaktionsmasse mit Essigsäureanhydrid; das Anhydrid geht mit Wasser bei 50° in die cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) über (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1953). Aus cis-3-Äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(1) $\begin{matrix}H_2C-CH(CO_2H)\\H_2C-CH(CO\cdot CH_3)\end{matrix}>CH_2$ (Syst. No. 1284) (Kp_{10}: 173—175°) beim Behandeln mit alkal. Bromlösung (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 870). — Flache Prismen (aus Wasser). F: 120—121,5°; verkohlt oberhalb 300°; sehr leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol und heißem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Benzol, $CHCl_3$, unlöslich in Petroläther (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $5,36\times10^{-5}$ (P.). — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ihr Anhydrid (P.). Geht beim Erhitzen für sich oder besser mit Salzsäure auf 180° teilweise in trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) über (P.). — $Ag_2C_7H_8O_4$. Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, wärme- und lichtbeständig (P.). — $CaC_7H_8O_4 + 2^1/_2H_2O$. Tafeln. Löslich im 5-fachen Gewicht Wasser von 30° (P.). — Bariumsalz. Nadeln (aus 40%igem Alkohol). Schwerer löslich als das Salz der trans-Säure (P.).

Dimethylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch; Kp_{25}: 138—138,5° (P., *B.* **31**, 1956).

Diamid $C_7H_{12}O_2N_2 = C_5H_8(CO\cdot NH_2)_2$. Nädelchen (aus Wasser). F: 224—226° (P., *B.* **31**, 1956). — Geht beim Schmelzen in das Imid (Syst. No. 3202) über (P.).

b) ***trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen der cis-Säure mit Salzsäure auf 180° (zu etwa 50%); die Isomeren lassen sich durch CCl_4 trennen, worin die cis-Säure schwer löslich ist (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1954). Durch 12-stdg. Einw. von alkal. Bromlösung auf Santendiketon $C_9H_{14}O_2$ (Bd. VII, S. 565) (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 386). — Flache Prismen (aus CCl_4). F: 87—88,5° (P.), 86° (S., B.). Löslich im gleichen Gewicht Wasser von 20° (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $5,04\times10^{-5}$ (P.). — Die trans-Säure geht bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der cis-Säure über (P.). — $Ag_2C_7H_8O_4$. Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser; wärme- und lichtbeständig (P.). — $CaC_7H_8O_4 + 2^1/_2H_2O$. Körnige Aggregate. Löslich im gleichen Gewicht Wasser von 20° (P.). — Bariumsalz. Nadeln (aus 40%igem Alkohol) (P.).

Dimethylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und HCl (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 388). — Kp_9: 118—120°. D^{20}: 1,137. n_D^{20}: 1,4576.

4. ***2-Methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_7H_{10}O_4 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kali (IPATJEW, MIKELADSE, Ж. **34**, 355; *C.* **1902 II**, 106). — Krystalle (aus Chloroform). F: 157—158°. Löslich in Wasser, Äther, Alkohol, schwerer löslich in Benzol und Chloroform. — $Ag_2C_7H_8O_4$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3\cdot C_4H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man löst 7,2 g Natrium in 90 g absol. Alkohol, versetzt mit 50 g Malonester und kocht 2 Stdn. mit 33 g 1.3-Dibrom-butan (Bd. I, S. 120) (IPATJEW, MIKELADSE, Ж. **34**, 355; *C.* **1902 II**, 106). — Kp_{15}: 155—165°.

5. ***Cyclopropan-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(1)*** ***(?)*** [α.α-Äthylen-glutarsäure (?)] $C_7H_{10}O_4 = \begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Aus Glutaconsäure-

[1]) Die Angaben über die Bildung dieser Säure werden nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von MERESHKOWSKI (Ж. **46**, 517; *Soc.* **106** I, 923; *Bl.* [4] **18**, 112) bestritten; vgl. auch CURTIS, KENNER (*Soc.* **105**, 283).

diäthylester durch Erhitzen mit Natriumäthylat und Äthylenbromid auf 100° und Reduktion des erhaltenen Esters $\begin{matrix}H_2C \\ | \\ H_2C\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (?) mit Natrium und Alkohol, wobei gleichzeitig Verseifung eintritt (FECHT, *B.* **40**, 3887). — Prismen (aus Wasser). F: 162°.

6. ***1.2-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_{10}O_4$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CO_2H \\ | \\ C(CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Natron (PAOLINI, *G.* **30** II, 501) oder Kali (HENSTOCK, WOOLEY, *Soc.* **91**, 1955). — Prismen (aus Wasser). F: 153—154° (P.), 149—150,5° (H., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther (H., W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,903\times 10^{-5}$ (H., W.). — Alkal. $KMnO_4$-Lösung wird in der Kälte langsam entfärbt (H., W.). — $Ag_2C_7H_8O_4$ (H., W.). — $CaC_7H_8O_4 + H_2O$ (P.).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man behandelt 10 g Trimethyläpfelsäure-diäthylester (Bd. III, S. 458) mit 9,5 g PCl_5 in 50 g trocknem Chloroform zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, bis die HCl-Entwicklung nachläßt, und dann 5—6 Stdn. bei 83° und zersetzt das Produkt mit Eiswasser (PAOLINI, *G.* **30** II, 500; HENSTOCK, WOOLEY, *Soc.* **91**, 1955); als Zwischenprodukt tritt Trimethyl-chlor-bernsteinsäureester auf H., W.; vgl. KOMPPA, *Acta Societatis Scientiarum Fennicae* **24**, No. 9, S. 12; *C.* **1898** II, 1168). Kp_{15} 110—115° (PA.). D_{10}^{10}: 1,0685; D_{15}^{15}: 1,0642; D_{20}^{20}: 1,0602; $D_4^{13,7}$: 1,06363; $n_\alpha^{13,7}$: 1,43860; $n_\beta^{13,7}$: 1,44600; $n_\gamma^{13,7}$: 1,45041 (PERKIN, *Soc.* **91**, 1957). Magnet. Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **91**, 1957.

7. ***1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3), Caronsäure*** $C_7H_{10}O_4$ = $(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}CH\cdot CO_2H \\ | \\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$.

a) ***cis-Form*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben etwas trans-Säure bei allmählichem Eintragen von 140 g $KMnO_4$, gelöst in 3,5 Liter Wasser, in 20 g mit 200 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmtes Caron (Bd. VII, S. 91) (BAEYER, IPATJEW, *B.* **29**, 2797). Entsteht neben der trans-Säure beim Verseifen des 3.3-Dimethyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylesters (Syst. No. 1022) mit alkoh. Kali und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 501). trans-Caronsäure wird von Acetanhydrid bei 220° in das Anhydrid der cis-Säure (Syst. No. 2476) übergeführt, das durch siedendes Wasser in die cis-Säure verwandelt wird (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 60). — Tafeln (aus Wasser). F: 174—175° (B., I.), 176° (P., TH.). Ziemlich schwer löslich in Äther, schwer in kaltem Wasser und Ligroin, fast unlöslich in $CHCl_3$ (B., I.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Wasser und das Anhydrid (B., I.; P., TH.), das auch beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht (P., TH.). Äußerst beständig gegen $KMnO_4$; wird weder von Brom noch von Natriumamalgam oder heißer verd. Schwefelsäure angegriffen (B., I.). Wandelt sich beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° in die isomere Terebinsäure (Syst. No. 2619) um (B., I.).

b) ***trans-Form*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben α-Oxy-β.β-dimethyl-glutarsäure und sehr wenig cis-Caronsäure aus α-Brom-β.β-dimethyl-glutarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 685) durch Erwärmen mit alkoh. Kali; ohne diese Nebenprodukte bei der gleichen Reaktion aus α-Brom-β.β-dimethyl-glutarsäure-α'-monoäthylester (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 56, 57). Weitere Bildungen s. bei der cis-Säure. — Prismen (aus Wasser). F: 212° (B., I.), 213° (P., TH.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr wenig in Äther, Benzol, fast unlöslich in Chloroform und Petroläther (P., TH.). — Liefert beim Erhitzen kein Anhydrid (B., I.). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° entsteht das Anhydrid der cis-Caronsäure (Syst. No. 2476) (P., TH.). Verhält sich gegen HBr wie die cis-Säure (B., I.; P., TH.). — $NH_4C_7H_9O_4$. Prismen (aus Wasser). Viel schwerer löslich in Wasser als das Salz der cis-Säure, sehr wenig löslich in Alkohol (B., I.). — $Ag_2C_7H_8O_4$. Weißes Krystallpulver (P., TH.).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Brom-β.β-dimethyl-glutarsäure-diäthylester durch Kochen mit Diäthylanilin, neben dem Lacton des α-Oxy-β.β-dimethyl-glutarsäure-monoäthylesters (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 58). — Öl. Kp: 241°.

4. Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$.

1. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\quad | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}$.

a) ***cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), cis-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Neben der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure beim Behandeln

von Δ^1-Tetrahydrophthalsäure (S. 770) in Sodalösung mit Natriumamalgam in der Wärme (BAEYER, *A.* **258**, 218). Das Anhydrid der cis-Hexahydrophthalsäure entsteht aus dem Anhydrid der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure bei 7—8-stdg. Erhitzen auf 210—220°; man löst in Soda und fällt mit verd. Schwefelsäure (B., *A.* **258**, 217). — Vierseitige Prismen (aus Wasser) (B.), Tafeln (aus Alkohol) (VILLIGER, *Z. Kr.* **21**, 351). Triklin pinakoidal (V.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 624). F: 192°; in Wasser leichter löslich als die trans-Säure (B.). — cis-Hexahydrophthalsäure liefert beim Schmelzen sofort ihr Anhydrid (Syst. No. 2476) (B.). Verhält sich gegen Kaliumpermanganat wie die trans-Hexahydrophthalsäure (B.). Geht durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° in die trans-Säure über (B.). — $KC_8H_{11}O_4 + 3H_2O$. Nädelchen (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3055). — Das Bariumsalz und das Zinksalz sind in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (B.).

3.4-Dibrom-cis-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), 3.4-Dibrom-cis-hexahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Man läßt Bromdämpfe auf das Anhydrid der cis-Δ^3-Tetrahydrophthalsäure einwirken und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus wäßr. Alkohol um (ABATI, DE BERNARDINIS, *C.* **1905** I, 1319; *G.* **36** II, 829). — Weißliche Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 187°. — Reduziert langsam Kaliumpermanganat.

b) ***trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), trans-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$.

α) ***Inakt. trans-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von phthalsaurem Kalium in komprimiertem Wasserstoff bei Gegenwart von Ni_2O_3 auf 300° (IPATJEW, PHILIPOW, *B.* **41**, 1003; Ж. **40**, 503; *C.* **1908** II, 1098). Neben cis-Hexahydrophthalsäure beim Behandeln von Δ^1-Tetrahydrophthalsäure (S. 770) in Sodalösung mit Natriumamalgam in der Wärme (BAEYER, *A.* **258**, 218). Beim Erhitzen von Δ^1-Tetrahydrophthalsäure mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) im geschlossenen Rohr auf 230° (BAE., *A.* **166**, 350; **258**, 219). Bei 10-stdg. Erhitzen von 2 g Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (S. 770) mit 25 ccm Eisessig-Jodwasserstoff auf 150° und Behandeln des Produktes mit Natriumamalgam (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 505). Man behandelt die rohe, durch Kochen von Phthalsäure in Sodalösung mit Natriumamalgam dargestellte Tetrahydrophthalsäure (Gemisch von Δ^2-Tetrahydrophthalsäure mit wenig Δ^4-Tetrahydrophthalsäure) im geschlossenen Rohr im Wasserbade mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und läßt auf das sirupartige Bromwasserstoffadditionsprodukt Natriumamalgam einwirken (BAE., *A.* **258**, 214). Beim Erhitzen der cis-Hexahydrophthalsäure mit konz. Salzsäure auf 180° (BAE., *A.* **258**, 218). Aus 3.6-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure (S. 732) durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natriumamalgam (BAE., ASTIÉ, *A.* **258**, 194, 214; vgl. BAE., *A.* **269**, 156, 198). Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von 2-Diäthylaminomethylbenzoesäure (Syst. No. 1905) mit metallischem Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung (EINHORN, *A.* **300**, 171). Aus der 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1053) durch Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung in der Wärme (E., *A.* **300**, 174). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Aceton). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, RAMSAY, *Z. Kr.* **17**, 82; BOERIS, *Z. Kr.* **40**, 104; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 624). Beginnt bei 215° zu schmelzen und ist bei 221° völlig geschmolzen; 1 Tl. löst sich bei 20° in 434 Tln. Wasser (BAE., *A.* **258**, 215). — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in die aktiven Komponenten spalten (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3048). Destilliert bei raschem Erhitzen unzersetzt; bei längerem Erwärmen über den Schmelzpunkt spaltet die Säure Wasser ab und geht zum Teil in das Anhydrid der cis-Hexahydrophthalsäure (Syst. No. 2476) über (BAE., *A.* **258**, 215). Mit Acetylchlorid in gelinder Wärme entsteht das Anhydrid der trans-Hexahydrophthalsäure (Syst. No. 2476) (BAE., *A.* **258**, 216). Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte nicht angegriffen (BAE., *A.* **258**, 215). — Die neutralen Alkalisalze sind sehr leicht löslich und wenig krystallisationsfähig; die sauren Salze krystallisieren, sind aber nicht von konstanter Zusammensetzung erhältlich (W., C.). Das Kalksalz ist schwer löslich (BAE., *A.* **258**, 216).

Monomethylester $C_9H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Anhydrids der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure mit absol. Methylalkohol (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3052). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. trans-Hexahydrophthalsäure, Methylalkohol und HCl (BAEYER, ASTIÉ, *A.* **258**, 216). — Krystalle. F: 33°. Ziemlich leicht löslich in Ligroin.

Monoamid $C_8H_{13}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die konz. Acetonlösung des Anhydrids der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3053). — Körnige Krystalle (aus Aceton). F: 196°. Sehr wenig löslich.

3.5-Dibrom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), 3.5-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 2 g

$\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure (S. 781) mit 20 ccm Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt wurde, auf 100° (BAEYER, *A.* **269**, 200). — Blättchen (aus Äther). F: 189—190°. — Wird von Natriumamalgam in trans-Hexahydrophthalsäure übergeführt.

3.6-Dibrom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), 3.6-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (S. 782) und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Wasserbade (B., ASTIÉ, *A.* **258**, 193; B., *A.* **269**, 197). — Krystallisiert aus Wasser bei schneller Ausscheidung in wasserfreien Blättchen vom Schmelzp. 215°, bei langsamer Ausscheidung in größeren Krystallen, die 1 Mol. Wasser enthalten und bei 200° schmelzen (B., A.). — Mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Natriumamalgam entsteht trans-Hexahydrophthalsäure (B., A.; B.). Mit Kalilauge oder alkoh. Kali erhält man $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure (S. 781), während beim Erwärmen des Silbersalzes mit Wasser $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure gebildet wird (B.).

β) ***Rechtsdrehende trans-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Das neutrale Chininsalz scheidet sich ab, wenn man zur alkoh. Lösung der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure Chinin fügt; man zersetzt es mit verd. Schwefelsäure (1 : 3) (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3048). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Schmilzt beim raschen Erhitzen bei 179—183°. Ist leichter löslich als die inaktive Säure. $[\alpha]_D$: + 18,2° (in trocknem Aceton; p = 5,17). — Die Alkalisalze zeigen das gleiche Verhalten wie diejenigen der inaktiven Säure. Das saure Kaliumsalz scheidet sich in Nadeln von wechselnder Zusammensetzung ab.

Monomethylester $C_9H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Anhydrids der rechtsdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure mit Methylalkohol (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3053). — Nadeln. F: ca. 39°. $[\alpha]_D$: + 26,5° (in Aceton; p = 11,3).

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen der rechtsdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure mit $3^1/_2$%iger methylalkoholischer Salzsäure (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3052, 3502). — Fast geruchloses Öl. $[\alpha]_D$: + 28,7° (in Aceton; p = 12,87).

γ) ***Linksdrehende trans-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Das saure Chininsalz bleibt bei der Spaltung der inaktiven trans-Hexahydrophthalsäure mit Chinin in der alkoh. Mutterlauge (W., C., *B.* **32**, 3048). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 179—183°. $[\alpha]_D$: — 18,5° (in Aceton; p = 7,49).

Monomethylester $C_9H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Anhydrids der linksdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure mit Methylalkohol (W., C., *B.* **32**, 3053). — Nadeln. F: ca. 39°. $[\alpha]_D$: — 24,8° (in Aceton; p = 11,2).

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen der linksdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure mit $3^1/_2$%iger methylalkoholischer Salzsäure (W., C., *B.* **32**, 3052). — Ziemlich stark riechendes Öl. $[\alpha]_D$: — 29,6° (in Aceton; p = 13,1).

2. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), Hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(CO_2H)\\CH_2\cdot CH(CO_2H)}>CH_2$.

a) ***cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), cis-Hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Aus der trans-Hexahydroisophthalsäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **87**, 849). Das Anhydrid der cis-Hexahydroisophthalsäure entsteht, wenn man trans-Hexahydroisophthalsäure mit Acetylchlorid zunächst 1 Stde. auf 100° und dann 2 Stdn. auf 150° erhitzt; man erhält die cis-Säure aus ihrem Anhydrid durch Lösen in Wasser und Konzentrieren der Lösung (G., P.). cis-Hexahydroisophthalsäure entsteht neben trans-Hexahydroisophthalsäure beim Erhitzen von Cyclohexantetracarbonsäure-(1.1.3.3) (Syst. No. 1022) auf 185° (PERKIN, *Soc.* **59**, 808; GOODWIN, P., *Soc.* **87**, 847). Die beiden Säuren bilden sich auch, wenn man 40 g Isophthalsäure, gelöst in 300 ccm Wasser und 70 g krystallisierter Soda, bei 40—50° im CO_2-Strome mit 2 kg 3%igem Natriumamalgam behandelt, das in Freiheit gesetzte Reduktionsprodukt durch Äther extrahiert, je 5 g desselben mit 30—35 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Druckrohr 20 Stunden auf 100° erhitzt und das HBr-Additionsprodukt, in Sodalösung gelöst, unter Eiskühlung im CO_2-Strome mit Natriumamalgam behandelt (BAEYER, VILLIGER, *A.* **276**, 259). Zur Trennung der cis-Säure von der trans-Säure löst man das Gemisch der Säuren in Wasser, macht mit NH_3 stark alkalisch und kocht einige Stunden mit konz. $CaCl_2$-Lösung; das Calciumsalz der cis-Säure krystallisiert zuerst aus, während beim Ansäuern der Mutterlauge die trans-Säure sich ausscheidet (G., P.). — Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 161—163° (P.; B., V.), 162—163° (G., P.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Benzol, mäßig in Äther, schwer in Ligroin (P.). — Geht durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° teilweise in die trans-Säure über (P.; G., P.). — $Ag_2C_8H_{10}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser; wird durch Erhitzen auf 120° nicht verändert (P.). — $CaC_8H_{10}O_4 + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (P.). — $CaC_8H_{10}O_4 + 3\,H_2O$. Krystalle. Sehr schwer löslich; gibt bei 100° $2\,H_2O$, das letzte Mol. H_2O bei 175° ab (P.).

b) ***trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), trans-Hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* s. im Artikel cis-Hexahydroisophthalsäure. Die cis-Hexahydroisophthalsäure geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° zum Teil in die trans-Säure über (PERKIN, *Soc.* **59**, 813; GOODWIN, P., *Soc.* **87**, 843). — Nadeln (aus Wasser). F: 148° (G., P.). Leicht löslich in heißem Wasser (G., P.). — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° teilweise in die cis-Hexahydroisophthalsäure über; Erhitzen mit Acetylchlorid zunächst auf 100° und dann auf 150° bewirkt vollständige Umwandlung in das Anhydrid der cis-Säure (G., P.).

c) ***Substitutionsderivate der Hexahydroisophthalsäuren*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$.

1-Brom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), 1-Brom-trans-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{11}O_4Br = C_6H_9Br(CO_2H)_2$. *B.* Man erwärmt 3,5 g trans-Hexahydroisophthalsäure mit 6 g PCl_5 auf dem Wasserbade, erhitzt das Reaktionsprodukt mit 3,3 g Brom im Druckrohr auf 100° und läßt auf das hierbei erhaltene Produkt Ameisensäure einwirken (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **87**, 850). — Blätter (aus Ameisensäure). F: ca. 210°. Schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin, leicht in Alkohol und siedender Ameisensäure. — Geht beim Erhitzen mit Wasser oder Sodalösung in 1-Oxy-trans-hexahydroisophthalsäure (Syst. No. 1132), mit Kalilauge in Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure über (S. 772). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig trans-Hexahydroisophthalsäure.

2-Brom-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), 2-Brom-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{11}O_4Br = C_6H_9Br(CO_2H)_2$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure (S. 772) und rauchender Bromwasserstoffsäure im Druckrohr bei 100° (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 304). — Prismen (aus Wasser oder Ameisensäure). F: 187—189°. Leicht löslich in heißem Wasser.

1.2-Dibrom-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), 1.2-Dibrom-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure (S. 772) und Brom in Chloroform bei 0° (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 305). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 200—202°.

1.3-Dibrom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), 1.3-Dibrom-trans-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Man erwärmt 1,7 g trans-Hexahydroisophthalsäure mit 2,5 g PCl_5 auf dem Wasserbade, erhitzt das Reaktionsprodukt mit 3,5 g Brom auf 100° im Druckrohr und zersetzt das hierbei erhaltene ölige Produkt mit Ameisensäure bei 50° (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **87**, 853). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 181°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, schwer in Benzol und kaltem Wasser.

1.6-Dibrom-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), 1.6-Dibrom-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure (S. 772) und Bromdampf (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 309). — Prismen (aus Ameisensäure). Zersetzt sich bei 230°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischem Kali $\Delta^{1.5}$-Dihydroisophthalsäure (S. 784).

4.5-Dibrom-cis-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), 4.5-Dibrom-cis-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus cis-$\Delta^4$-Tetrahydroisophthalsäure (S. 772) und Bromdampf (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 311). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 220°.

4.5-Dibrom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), 4.5-Dibrom-trans-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus trans-$\Delta^4$-Tetrahydroisophthalsäure (S. 772) und Bromdampf (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 3130). — Krystalle (aus Ameisensäure). Zersetzt sich bei 230—235°.

3. *Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), Hexahydroterephthalsäure* $C_8H_{12}O_4 = HO_2C\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$.

a) ***cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), cis-Hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Man führt Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (S. 773) durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° und dann auf 125° in ein Gemisch von 2-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure und 2-Brom-cis-hexahydroterephthalsäure über, entfernt aus diesem die in Wasser schwerer lösliche Brom-trans-Säure, isoliert aus den Mutterlaugen derselben die Brom-cis-Säure und behandelt diese mit Zinkstaub und Eisessig; hierbei werden cis-Hexahydroterephthalsäure und nur kleine Mengen trans-Hexahydroterephthalsäure erhalten (BAEYER, *A.* **245**, 165, 168, 172). Bei der Reduktion der 1.4-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure (S. 736) mit Natriumamalgam oder mit Zink und Eisessig, neben trans-Hexahydroterephthalsäure (BAE., *A.* **245**, 173, 176). Bei der Reduktion von 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure (S. 736) mit Zinkstaub und Eisessig, neben trans-Hexahydroterephthalsäure (BAE., *A.* **245**, 173, 178). — Blättchen

(aus Wasser). F: 161—162° (BAE., *A*. **245**, 174). Äußerst leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, ist in kaltem Wasser leichter löslich als die trans-Hexahydroterephthalsäure (BAE., *A*. **245**, 173). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 928,6 Cal., bei konst. Vol.: 928,0 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 7). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2,97 \times 10^{-5}$ (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 209). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $3,0 \times 10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 248). — Geht bei dreistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die trans-Hexahydroterephthalsäure über (BAE., *A*. **245**, 173). Wird von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht angegriffen (BAE., *A*. **245**, 110).

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch sukzessive Behandlung der cis-Hexahydroterephthalsäure mit PCl_5 und mit Methylalkohol (BAEYER, *A*. **245**, 173). Beim Erhitzen des Dimethylesters der trans-$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 787) im CO_2-Strome in Gegenwart von Palladium, neben wenig Dimethylester der trans-Hexahydroterephthalsäure und anderen Produkten (KNOEVENAGEL, BERGDOLT, *B*. **36**, 2858). — F: 3—5° (KN., BER.).

b) ***trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), trans-Hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (S. 773) mit Jodwasserstoffsäure (BAEYER, *B*. **19**, 1806; *A*. **245**, 169). Aus der cis-Hexahydroterephthalsäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° (BAE., *A*. **245**, 173). Beim allmählichen Eintragen von Zinkstaub in eine im Wasserbade erwärmte Lösung von 1 Tl. 2-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure (S. 735) in 5 Tln. Eisessig (BAE., *A*. **245**, 170). Neben cis-Hexahydroterephthalsäure bei der Behandlung von 1.4-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure (S. 736) mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Eisessig (BAE., *A*. **245**, 176). Neben cis-Hexahydroterephthalsäure bei der Behandlung von 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure (S. 736) mit Zinkstaub und Eisessig (BAE., *A*. **245**, 178). Beim Erhitzen von Cyclohexan-tricarbonsäure-(1.1.4) (Syst. No. 1005) auf 200—220°, neben anderen Säuren (MACKENZIE, PERKIN, *Soc.* **61**, 175). — Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Aceton). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *Z. Kr.* **17**, 470; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 625). Sublimiert beim Erhitzen und schmilzt gegen 300° (BAE., *A*. **245**, 171). 1 Tl. löst sich bei 16,5° in 1162 Tln. Wasser und in 75 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Chloroform (BAE., *A*. **245**, 170, 172). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 929,5 Cal., bei konstantem Vol. 928,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 7). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $4,56 \times 10^{-5}$ (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 209). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $2,5 \times 10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 247). — Wird von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht angegriffen (BAE., *A*. **245**, 110). Führt man trans-Hexahydroterephthalsäure mit PCl_5 in ihr Chlorid über und erhitzt das so erhaltene Gemisch von Säurechlorid und $POCl_3$ mit 2—$2^1/_4$ At.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr im Wasserbade, so erhält man ein Gemisch von Säurechloriden, das bei längerem Erwärmen mit Wasser neben unveränderter trans-Hexahydroterephthalsäure 1-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure (S. 735), 1-Brom-cis-hexahydroterephthalsäure (S. 735), 1.4-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure (S. 736) und 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure (S. 736) liefert (BAE., *A*. **245**, 175, 180). In analoger Weise werden mit 4 At.-Gew. Brom bei 150° 1.4-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure und 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure erhalten (BAE., *A*. **245**, 175). Beim Erhitzen von trans-Hexahydroterephthalsäure mit 6 At.-Gew. Brom auf 200° entsteht Terephthalsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A*. **280**, 95). Das Bariumsalz der trans-Hexahydroterephthalsäure gibt bei der Destillation mit Calciumcarbonat unter Entwicklung von Wasserstoff Benzol (mit geringen Beimengungen hydrierter Kohlenwasserstoffe) und ein in Form seines Semicarbazons isoliertes Keton $C_7H_{10}O$ (Bd. VII, S. 57; No. 10) (ZELINSKY, *B*. **34**, 3800).

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge, neben viel Dimethylester der cis-Hexahydroterephthalsäure und anderen Produkten, beim Erhitzen des Dimethylesters der trans-$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 787) mit Palladiummohr im CO_2-Strome (KNOEVENAGEL, BERGDOLT, *B*. **36**, 2857). Aus dem (nicht isolierten) Chlorid der trans-Hexahydroterephthalsäure und Methylalkohol (BAEYER, *A*. **245**, 171). — Tafeln oder Prismen (aus Äther). Triklin (MUTHMANN, *A*. **245**, 171; *Z. Kr.* **17**, 471; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 625). F: 71° (BAE., *A*. **245**, 173). Leicht flüchtig mit Wasserdampf; löslich in 200 Tln. heißem Wasser (BAE., *A*. **245**, 173). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1273,9 Cal., bei konst. Vol.: 1272,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 7).

Diphenylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus trans-Hexahydroterephthalsäure durch Behandlung mit PCl_5 und mit Phenol (BAEYER, HERB, *A*. **258**, 43). — Nadeln (aus Aceton). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A*. **258**, 43; *Z. Kr.* **17**, 471; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 265). F: 151°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (B., H.).

c) *Substitutionsderivate der Hexahydroterephthalsäuren* $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$.

1-Brom-cis-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 1-Brom-cis-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{11}O_4Br = C_6H_9Br(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man trans-Hexahydroterephthalsäure mit PCl_5 behandelt, das so erhaltene Gemisch von Säurechlorid und $POCl_3$ mit 2 At.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt zur Entfernung des Phosphoroxychlorids in kaltes Wasser einträgt und die ungelöst bleibenden Chloride der gebromten Säuren dann längere Zeit mit wenig Wasser auf dem Wasserbade erwärmt (BAEYER, *A.* **245**, 183). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kurze Spieße. Schmilzt gegen 205°. — Der Dimethylester ist flüssig.

1-Brom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 1-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{11}O_4Br = C_6H_9Br(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man trans-Hexahydroterephthalsäure mit PCl_5 behandelt, das so erhaltene Gemisch von Säurechlorid und $POCl_3$ mit 2¹/₄ At.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt zur Entfernung von $POCl_3$ mit kaltem Wasser zusammenbringt und die ungelöst bleibenden Chloride der gebromten Säuren dann mit wenig Wasser auf dem Wasserbade erwärmt (BAEYER, *A.* **245**, 180). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kleine Körner (aus Sodalösung durch Zusatz von Säure). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (BAE., *A.* **245**, 182).

Dimethylester $C_{10}H_{15}O_4Br = C_6H_9Br(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Tafeln (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **245**, 182; *Z. Kr.* **17**, 477; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 626). F: 70—71° (BAEYER, *A.* **245**, 182).

2-Brom-cis-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 2-Brom-cis-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{11}O_4Br = C_6H_9Br(CO_2H)_2$. *B.* s. u. bei der 2-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure. — Sirup, der nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Leicht löslich in Wasser (BAEYER, *A.* **245**, 168). — Gibt mit Zinkstaub und Eisessig cis-Hexahydroterephthalsäure neben Spuren von trans-Hexahydroterephthalsäure (B., *A.* **245**, 169, 172).

2-Brom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 2-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{11}O_4Br = C_6H_9Br(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben 2-Brom-cis-hexahydroterephthalsäure (s. o.), wenn man 1 g Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (S. 773) mit 7,5 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 1 Tag lang auf 100° und dann 1 Tag lang auf 125° erhitzt; man verdünnt mit Wasser, hierbei scheidet sich die 2-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure und wenig unveränderte Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure aus, während die 2-Brom-cis-hexahydroterephthalsäure gelöst bleibt (BAEYER, *A.* **245**, 165, 168). — Würfelähnliche Körner. Löst sich in Äther viel leichter als Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure. — Wird von wäßr. oder alkoh. Kali in diese Säure zurückverwandelt; mit Zinkstaub und Eisessig entsteht trans-Hexahydroterephthalsäure.

Dimethylester $C_{10}H_{15}O_4Br = C_6H_9Br(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure mit Methylalkohol und HCl (BAEYER, *A.* **245**, 167). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **245**, 168; *Z. Kr.* 17, 478; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 626). F: 94—95°; ziemlich schwer löslich in Äther und Ligroin (B.).

Diphenylester $C_{20}H_{19}O_4Br = C_6H_9Br(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure durch Behandlung mit PCl_5 und mit Phenol (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 33). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **258**, 33; *Z. Kr.* **17**, 479; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 265). F: 127° (B., H.).

1.2-Dibrom-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 1.2-Dibrom-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (S. 773) mit Brom in Äther (BAEYER, *B.* **19**, 1807). Man erwärmt Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure mit PCl_5 auf dem Wasserbade und fügt zu der abgekühlten Lösung Brom; man behandelt das Reaktionsprodukt mit schwefliger Säure und Wasser (BAEYER, *A.* **245**, 163). — Würfelförmige Körner; enthält 1 Mol. Krystallwasser; schwer löslich in Wasser, leicht in Äther (B., *A.* **245**, 163). — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und Zinkstaub auf dem Wasserbade Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (B., *A.* **245**, 163). Beim Kochen von 1.2-Dibrom-hexahydroterephthalsäure mit wäßr. Natronlauge (D: 1,22) wird $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (S. 785) erhalten (B., *A.* **245**, 163; **251**, 277). Alkoh. Kali wirkt auf 1.2-Dibrom-hexahydroterephthalsäure gar nicht oder unter Bildung von Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure ein (B., *A.* **245**, 165; **251**, 277).

1.2-Dibrom-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester, 1.2-Dibrom-hexahydroterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester der Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (S. 773) und Brom, neben einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung (BAEYER, *B.* **19**, 1808; *A.* **245**, 164). — Krystalle (aus Methylalkohol). Triklin pinakoidal (MUTHMANN, *Z. Kr.* **17**, 475; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 626). F: 81° (B., *A.* **245**, 165). — Wird von alkoh. KCN oder von Zinkstaub und Eisessig in den

Dimethylester der Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure zurückverwandelt (B., *B.* **19**, 1819; *A.* **245**, 165).

1.4-Dibrom-cis-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* s. bei der 1.4-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure. — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Aceton (BAEYER, *A.* **245**, 177). — Gibt mit Zinkstaub und Eisessig trans- und cis-Hexahydroterephthalsäure. Liefert mit alkoh. Kali $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure (S. 784). Das Chlorid liefert mit Anilin ein bei 200° unter Zersetzung schmelzendes Anilid.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem (nicht isolierten) Chlorid der 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure und Methylalkohol (BAEYER, *A.* **245**, 178). Aus der 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure in methylalkoholischer Lösung durch HCl (B.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Ligroin. — Gibt mit Zinkstaub und Eisessig ein Gemisch von trans-Hexahydroterephthalsäure-dimethylester und cis-Hexahydroterephthalsäure-dimethylester. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure.

1.4-Dibrom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 1.4-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure, wenn man trans-Hexahydroterephthalsäure mit PCl_5 behandelt, das hierbei entstehende Gemisch von Säurechlorid und $POCl_3$ mit 4 At.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr 3 Stdn. auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt zur Entfernung von $POCl_3$ mit kaltem Wasser zusammenbringt und die ungelöst bleibenden Chloride der gebromten Säuren mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt; man trennt die 1.4-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure von der 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure durch Behandeln mit kochendem Wasser, worin diese leicht löslich, jene so gut wie unlöslich ist (BAEYER, *A.* **245**, 175). — Körnig-krystallinisch. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird in Sodalösung durch $KMnO_4$ nicht angegriffen. Liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Eisessig trans- und cis-Hexahydroterephthalsäure. Mit alkoh. Kali entsteht $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure (S. 784).

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Chlorid der 1.4-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure beim Eintragen in Methylalkohol (BAEYER, *A.* **245**, 176). — Prismen (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **245**, 176; *Z. Kr.* **17**, 479; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 627). F: 150°; sehr wenig löslich in Methylalkohol, leichter in Alkohol (B.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgender Verseifung trans- und cis-Hexahydroterephthalsäure. Liefert mit konz. alkoh. Kali $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure.

2.3-Dibrom-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 2.3-Dibrom-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Bei 30-stdg. Erhitzen des Dimethylesters der $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure (S. 784) mit einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig im Wasserbade (BAEYER, *A.* **251**, 304). Durch Anlagerung von Brom an cis- sowie an trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) (B., *A.* **251**, 309; B., HERB, *A.* **258**, 22). — Ist nicht näher untersucht.

2.3-Dibrom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester, 2.3-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht in drei diastereoisomeren Formen α, β und γ, wenn man eine Lösung von trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure-dimethylester (S. 774) in Chloroform mit Brom in Chloroform behandelt (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 35).

α-Form. *B.* s. o. Wurde auch erhalten aus $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure (S. 784) durch Anlagerung von HBr und nachfolgende Esterifizierung (B., HE., *A.* **258**, 26). — Lange Nadeln (aus Methylalkohol). F: 171°; löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Ligroin (B., HE., *A.* **258**, 36).

β-Form. *B.* s. o. — Tafeln oder Prismen (aus Ligroin). Monoklin (HAUSHOFER, *A.* **258**, 37). F: 51°; ist viel leichter löslich als die α-Form; sehr leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Ligroin (B., HE., *A.* **258**, 36).

γ-Form. *B.* s. o. — Würfelähnliche Krystalle (aus Methylalkohol oder Aceton). F: 94°; steht bezüglich der Löslichkeit zwischen der α- und β-Form (B., HE., *A.* **258**, 37).

Alle drei Formen liefern beim Behandeln mit alkoh. Kali $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure und Terephthalsäure, mit Zinkstaub und Eisessig trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure-dimethylester (B., HE., *A.* **258**, 38).

2.5-Dibrom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. BAEYER, *A.* **251**, 273. — *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen von 3 g $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure-dimethylester

(S. 785) mit 15 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf 120°; man führt die rohe Säure in den Dimethylester über und verseift diesen durch 3-stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 120° (BAEYER, *A.* **245**, 150). — Krystallpulver. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln, am besten in Alkohol (B., *A.* **245**, 150). — Wird von alkoh. Kali in $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure zurückverwandelt; mit Zinkstaub und Eisessig entsteht trans-Hexahydroterephthalsäure (B., *A.* **245**, 151).

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man führt 2.5-Dibrom-hexahydroterephthalsäure in das Chlorid über und behandelt dieses mit Methylalkohol (BAEYER, *A.* **245**, 152). — Tafeln (aus Essigester). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **245**, 152; *Z. Kr.* **17**, 480; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 628). F: 166°. — Liefert mit alkoh. Kalilauge $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht der Dimethylester der trans-Hexahydroterephthalsäure.

2.6-Dibrom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 2.6-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Man läßt trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 787) mit einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig mehrere Tage im geschlossenen Rohr stehen und erhitzt dann 12 Stdn. auf 120—130° (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 16). — In Wasser löslicher als 2.5-Dibrom-hexahydroterephthalsäure. — Der Dimethylester ist ein honiggelbes, nicht krystallisierendes Öl.

1.2.4.5-Tetrabrom-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester, 1.2.4.5-Tetrabrom-hexahydroterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{12}O_4Br_4 = C_6H_6Br_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester der $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (S. 785) und Brom (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 28). — Glashelle Krystalle (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **258**, 29; *Z. Kr.* **17**, 474; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 628). F: ca. 149° (B., H.). — Wird durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Essigsäure auf 100° nicht verändert (B., H.).

2.3.5.6-Tetrabrom-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester, 2.3.5.6-Tetrabrom-trans-hexahydroterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{12}O_4Br_4 = C_6H_6Br_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 10 g trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure-dimethylester (S. 787) in 100 g Chloroform und 20 g Brom in 60 g Chloroform (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 13). — Farblose Tafeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **258**, 14; *Z. Kr.* **17**, 475; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 629). F: 98°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin (B., H.). — Gibt mit alkoh. Kali Terephthalsäure und Bromterephthalsäure (B., H.). Wird von Zinkstaub mit Eisessig in den Dimethylester der trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure zurückverwandelt (B., H.). Wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Essigsäure auf 100° nicht verändert (B., H.).

2-Jod-trans-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 2-Jod-trans-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{11}O_4I = C_6H_9I(CO_2H)_2$. *B.* Man läßt 3,5 g trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) mehrere Tage im geschlossenen Rohr stehen, legt dann das Rohr in ein siedendes Wasserbad und läßt langsam erkalten (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 42). — Farblose Kryställchen (aus Alkohol). — Scheidet beim längeren Erwärmen mit Wasser Jod ab.

4. ***Cyclopentylmalonsäure*** $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei 7—8-stdg. Kochen von Natriummalonsäureester mit Jodcyclopentan in Toluol; man verseift ihn durch absolut-alkoh. Kalilauge (VERWEY, *B.* **29**, 1996). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 162—163°, dabei in CO_2 und Cyclopentylessigsäure (S. 10) zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $K_2C_8H_{10}O_4$ (im Vakuum). Krystallpulver. Sehr hygroskopisch. — $BaC_8H_{10}O_4$. Krystallmasse.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_5H_9\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{13}: 137° bis 138° (V., *B.* **29**, 1996).

5. ***2-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3) \\ H_2C\text{———}CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Versetzen einer Lösung von 13 g Natrium in 130 g absol. Alkohol mit 91 g Malonsäureester und dann mit 65 g 1.4-Dibrom-pentan; man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (COLMAN, PERKIN, *Soc.* **53**, 193). — Prismen (aus Äther). Schmilzt bei 173—175°, dabei in CO_2 und 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (S. 11) zerfallend. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser. — $Ag_2C_8H_{10}O_4$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3\cdot C_5H_7(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Dickflüssig. Kp: 243—244° (C., P., *Soc.* **53**, 193).

6. ***3-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_8H_{12}O_4$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von 12,5 g Malonsäureester und 18 g rohem 1.4-Dibrom-2-methyl-butan (dargestellt durch 5—6-stdg. Erhitzen von bei 0° mit HBr gesättigtem 2-Methyl-butandiol-(1.4) auf 100°) in die abgekühlte Lösung von 3,6 g Natrium in 43 g absol. Alkohol; man erhitzt schließlich 3—4 Stdn. lang auf 100° und verseift den Ester durch alkoh. Kalilauge (EULER, *B.* **28**, 2957). — Prismen. Schmilzt bei 140—142°, dabei in CO_2 und 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (S. 12) zerfallend. Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser.

7. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2.4), Norpinsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CO_2H)\\ CH(CO_2H)\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

a) ***Höherschmelzende Form, cis-Norpinsäure*** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von $KMnO_4$-Lösung in die mit Soda versetzte Lösung von Norpinaldehydsäure $H_2C<\begin{matrix}CH(CHO)\\ CH(CO_2H)\end{matrix}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 1284), erhalten aus Oxypinsäure $H_2C<\begin{matrix}CH[CH(OH)\cdot CO_2H]\\ CH(CO_2H)\end{matrix}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 1132) durch Oxydation mit PbO_2 in Essigsäure (BAEYER, *B.* **29**, 1910). Aus Pinononsäure $H_2C<\begin{matrix}CH(CO\cdot CH_3)\\ CH(CO_2H)\end{matrix}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 1284) mit alkal. Bromlösung (WAGNER, JERTSCHIKOWSKI, *B.* **29**, 882; KERSCHBAUM, *B.* **33**, 891). Durch Oxydation von Oxypinsäure mit Chromsäure (B., *B.* **29**, 1910). — Prismen (aus Wasser). Sublimiert schon wenig über 100° in Nadeln; F: 173—175°; destilliert in kleinen Mengen unzersetzt; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Äther und Chloroform, leicht in Essigester und in heißem Wasser (B., *B.* **29**, 1910). — Einw. von Brom: B., *B.* **29**, 2788; PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1177. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure teilweise in die trans-Norpinsäure über (P., S.).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus cis-Norpinsäure und alkoh. Schwefelsäure (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1176). — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp_{20}: 140°.

b) ***Niedrigerschmelzende Form, trans-Norpinsäure*** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus cis-Norpinsäure bei 2-stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 180° im geschlossenen Rohr (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1176). — Prismen (aus Salzsäure). Erweicht bei 137°, schmilzt bei 144°. Ist in den gebräuchlichen Mitteln leichter löslich als die cis-Säure.

8. ***2-Methoäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_8H_{12}O_4$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\\ H_2C\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von Natriummalonester (aus 146 g Natrium und 97 g Malonester in 164 g Alkohol) auf 71 g 3.4-Dibrom-2-methylbutan, neben 4-Brom-2-methyl-buten-(3) (Bd. I, S. 214); man verseift den Ester mit Kaliumhydroxyd (IPATJEW, Ж. **34**, 353; *C.* **1902** II, 106). — Krystalle (aus Chloroform). F: 76° bis 78°. Löslich in Wasser, Benzol, Äther, Chloroform. — Geht beim Erhitzen unter Verlust von CO_2 in 2-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (S. 12) über. — $Ag_2C_8H_{10}O_4$. Schwer löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_3H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp: 122—132° (I., Ж. **34**, 353; *C.* **1902** II, 106).

9. ***1-Methoäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2), Umbellularsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot HC\\ H_2C\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\ CH(CH_3)_2\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **40**, 5022. — *B.* Aus Umbellulonsäure-lacton $H_2C<\begin{matrix}HC—C(:CH_2)\cdot O\\ C[CH(CH_3)_2]\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2461) durch Oxydation mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung (TUTIN, *Soc.* **89**, 1115). — Farblose Prismen (aus Benzol). F: 120° bis 121°. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 1 H_2O vom Schmelzpunkt 85°. $[\alpha]_D$: —89,7° (0,5111 g in 25 ccm Chloroform). Sehr wenig löslich in Petroläther, ziemlich schwer in Benzol, sehr leicht in allen anderen organischen Mitteln. — Geht bei 150° in das Anhydrid (Syst. No. 2476) über.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_3H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + Schwefelsäure (T., *Soc.* **89**, 1116). — Farblose Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch. Kp_{50}: 158—160°.

5. Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$.

1. ***Cyclohexylmalonsäure*** $C_9H_{14}O_4 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester wird erhalten, wenn man eine Lösung von 8,7 g Natrium in 150 ccm Alkohol mit 60 g Malonester und 62 g Bromcyclohexan 24 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1363), oder wenn man das Reaktionsprodukt aus 13,5 g Natrium und 97 g Malonester in 150 g Xylol mit 125 g Jodcyclohexan 24 Stdn. auf 140—150° erhitzt (FREUNDLER, DAMOND, *C. r.* **141**, 594; F., *Bl.* [3] **35**, 545); man verseift ihn durch Erwärmen mit methylalkoholischer (H., P.) oder äthylalkoholischer (F., D.; F.) Kalilauge auf dem Wasserbad. — Prismen (aus Ameisensäure). F: 176—178° (Zers.) (H., P.), ca. 180° (Zers.) (EIJKMAN, *Chem. Weekblad* **6**, 701; *C.* **1909 II**, 2146). Fast unlöslich in Benzol und Petroläther, ziemlich löslich in Chloroform und warmem Wasser, leicht in Äther (H., P.). — Zerfällt bei 180—200° (F., D.; F.; H., P.) oder bei der Destillation im Vakuum (E.) in CO_2 und Cyclohexylessigsäure (S. 14). Brom erzeugt Cyclohexylbrommalonsäure (H., P.).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Farbloses, schwach riechendes Öl. Kp_{20}: 163—165° (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1363), 148—155° (FREUNDLER, DAMOND, *C. r.* **141**, 594; F., *Bl.* [3] **35**, 545); Kp_{16}: 151—153° (EIJKMAN, *Chem. Weekblad* **6**, 701; *C.* **1909 II**, 2146). $D^{19,2}$: 1,0281; $n_\alpha^{19,2}$: 1,44967; $n_\beta^{19,2}$: 1,45769; $n_\gamma^{19,2}$: 1,46233 (E.). Unlöslich in Wasser (F., D.). — Brom erzeugt Cyclohexylbrommalonsäure-diäthylester (H., P.).

Äthylester-nitril, Cyclohexylcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_{11}\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 48-stdg. Erhitzen von Natriumcyanessigester mit Chlorcyclohexan oder Jodcyclohexan in Xylol auf 145—150° (FREUNDLER, DAMOND, *C. r.* **141**, 593; F., *Bl.* [3] **35**, 546). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{23-24}: 158—161°. — Gibt beim Kochen mit Schwefelsäure und Salzsäure Cyclohexylessigsäure (S. 14).

Cyclohexylbrommalonsäure $C_9H_{13}O_4Br = C_6H_{11}\cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus Cyclohexylmalonsäure in Äther und Brom (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1364). — Tafeln (aus Ameisensäure). F: 154—156°. Sehr leicht löslich in Äther, schwer in Chloroform, sehr wenig in Benzol und Wasser.

Diäthylester $C_{13}H_{21}O_4Br = C_6H_{11}\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyclohexylmalonsäure-diäthylester und Brom (H., P., *Soc.* **95**, 1364). — Sirup. Kp_{20}: 183—185°. — Beim Digerieren mit konz. Barytwasser entstehen Cyclohexylidenessigsäure (S. 46) und Cyclohexylmalonsäure. Methylalkoholische Kalilauge erzeugt Cyclohexylmethoxymalonsäure (Syst. No. 1132). Beim Erhitzen mit Diäthylanilin oder Pyridin entsteht neben harzigen Produkten nur Cyclohexylmalonsäure-diäthylester.

2. ***Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3), Hexahydro-homoisophthalsäure*** $C_9H_{14}O_4 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\CH(CO_2H)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man hydriert Homoisophthalsäure mit Natriumamalgam in Sodalösung und im CO_2-Strom, behandelt die entstandene Tetrahydro-homoisophthalsäure mit HBr und reduziert die Brom-hexahydrohomoisophthalsäure durch Natriumamalgam (KOMPPA, HIRN, *B.* **36**, 3611). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 158°; sintert aber bei langsamem Erhitzen schon viel früher. Leicht löslich in Aceton, sehr wenig in Benzol und Ligroin. — Ist gegen kalte Kaliumpermanganatlösung beständig. Gibt bei der Destillation mit Calciumhydroxyd Bicyclo-[1.2.3]-octanon-(6) (Bd. VII, S. 62).

3. ***2-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_9H_{14}O_4 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei 5-stdg. Kochen einer Lösung von 4,4 g Natrium in 50 g absol. Alkohol mit 30 g Malonester und 21 g 1.5-Dibromhexan; man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (FREER, PERKIN, *Soc.* **53**, 206). — Krystallinisch (aus Wasser). Schmilzt gegen 147°, dabei teilweise in CO_2 und 2-Methylcyclohexan-carbonsäure-(1) (flüssige Hexahydro-o-toluylsäure, S. 15) zerfallend. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser. — $Ag_2C_9H_{12}O_4$. Amorph.

4. ***1.2-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Santensäure, π-Norcamphersäure*** $C_9H_{14}O_4 = \begin{smallmatrix}HO_2C\cdot HC\cdot CH(CH_3)\\H_2C\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO_2H\\CH_3\end{smallmatrix}$. Bezeichnung als π-Apocamphersäure: KOMPPA, *B.* **42**, 898 Anm. — *B.* Durch Oxydation von Santenon (Bd. VII, S. 71) oder (neben Isosantensäure) von Santenol (Bd. VI, S. 52) mit ätzalkalischer Permanganatlösung (ASCHAN, *Öf. Fi.* **53** [1910—1911] A, No. 8, S. 18, 22; KOMPPA, HINTIKKA,

Bl. [4] **21** [1917], 17). Durch Oxydation von Benzalsantenon (Bd. VII, S. 406) in Aceton mit $KMnO_4$ (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 126). — Schiefe Blätter (aus heißem Wasser). F: 170,5—171,5° (A.), 170—171° (S., B.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol und siedendem Wasser, schwer in Äther und kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther (A.). — Wird durch Acetylchlorid bei Zimmertemperatur in Santensäureanhydrid $C_9H_{12}O_3$ (Syst. No. 2476) übergeführt (A.; K., H.). — Alkalisalze und Ammoniumsalz der Santensäure sind in Wasser leicht löslich; die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes gibt nach kurzem Erwärmen mit Calciumchlorid in kaltem Wasser schwer lösliche Nadelaggregate; Bariumchlorid gibt in ähnlicher Weise ein körniges, in viel kaltem Wasser lösliches Salz; das Silbersalz ist eine in kaltem Wasser sehr wenig lösliche krystallinische Fällung (A.).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 126). — Kp_8: 120—123°. D^{20}: 1,078. n_D^{20}: 1,46459.

3-Brom-1.2-dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), α-Brom-santensäure $C_9H_{13}O_4Br = \begin{matrix} HO_2C\cdot BrC\cdot CH(CH_3) \\ H_2C\text{———}CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man behandelt Santensäure mit PCl_5, erwärmt das entstandene Gemisch von Santensäuredichlorid und $POCl_3$ mit Brom auf dem Wasserbade und verseift das bromierte Chlorid durch Digerieren mit Ameisensäure bei gelinder Wärme; als Nebenprodukt entsteht α-Bromsantensäureanhydrid (?) (ASCHAN, *Öf. Fi.* **53** [1910—1911] A, No. 8, S. 27). — Lichtgelbe Krystallkrusten (aus Ameisensäure). F: 191,5—193°. — Beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht als Hauptprodukt Santenensäure $C_9H_{12}O_4$ (S. 778); daneben erhält man in geringer Menge Santolensäure $C_8H_{12}O_2$ (S. 50) sowie eine Oxysäure und deren Lacton.

5. ***Isosantensäure*** $C_9H_{14}O_4$. Vielleicht stereoisomer mit Santensäure (ASCHAN, Priv.-Mitt.). — *B.* Neben Santensäure bei der Oxydation von Santenol mit ätzalkalischer Permanganatlösung (ASCHAN, *Öf. Fi.* **53** [1910—1911] A, No. 8, S. 25). — Lanzettförmige Blättchen. F: 121—123°. Etwas löslich in kaltem Wasser und siedendem Benzol, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. Zerfließt mit Äther und mit wenig Alkohol. Wird aus Alkohol durch viel Wasser krystallinisch abgeschieden. — Wird durch Acetylchlorid nicht anhydrisiert. — Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Calcium- und Bariumchlorid nicht gefällt. Das Bariumsalz läßt sich aus konz. Lösung abscheiden. Mit $AgNO_3$ entsteht ein weißer lichtbeständiger körniger Niederschlag, der aus heißem Wasser in Nadeln krystallisiert.

6. ***2.5-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3) \\ H_2C\cdot CH(CH_3) \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$.

a) ***cis-2.5-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Kondensation von festem 2.5-Dibrom-hexan (Mesoform des 2.5-Dibrom-hexans, Bd. I, S. 145) mit Dinatriummalonsäureester; man verseift mit alkoh. Kalilauge (WISLICENUS, *B.* **34**, 2565, 2582). — Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 182°, schmilzt bei 192—194°. Unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung die beiden 1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäuren-(2) von den Schmelzpunkten 75—77° und 26—30° (S. 21). — $CaC_9H_{12}O_4 + 6H_2O$. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem.

Monoäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch partielle Verseifung des Diäthylesters (W., *B.* **34**, 2572). — Tafeln (aus Petroläther). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 81,5°. Flüchtig mit Wasserdampf. 100 Tle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 0,081 g. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 150—190° den bei 187—188° siedenden 1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 21). — $AgC_{11}H_{17}O_4$. Löslich in Äther.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. Entsteht auch durch Veresterung des Monoäthylesters (W., *B.* **34**, 2579). — Kp_{20}: 138°. D: 1,019.

b) ***trans-2.5-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Kondensation von flüssigem (racemischem) 2.5-Dibrom-hexan (Bd. I, S. 145) mit Dinatriummalonsäureester; man verseift mit 20%iger alkoh. Kalilauge (WISLICENUS, *B.* **34**, 2565, 2583). — Schuppige Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 194°, schmilzt bei 204—205°. Löslich in ca. 300 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 190° bis 210° die 1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 49—50° (S. 21). — $Ag_2C_9H_{12}O_4$. — $CaC_9H_{12}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem.

Monoäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester beim Einleiten von HCl in die heiße alkoh. Lösung der Säure (W., *B.* **34**, 2578). — F: 54°. Löslich in ca. 500 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Petroläther. — Beim Erhitzen auf 150—180° entsteht der 1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-äthylester vom Siedepunkt 190° (S. 21). — $AgC_{11}H_{17}O_4$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Öl. Kp_{20}: 133°; D: 1,022 (W., *B.* **34**, 2577).

7. ***1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.5), Apocamphersäure, Camphopyrsäure*** $C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. Zur Benennung und Konstitution s. Bredt, *Ch. Z.* **20**, 842.

a) ***cis-Apocamphersäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Apobornylen (Bd. V, S. 123) mit $KMnO_4$ (Wagner, Lemischewski, *Sitzungsprotokoll der Abteilung für Physik und Chemie der Gesellschaft der Naturforscher an der Universität Warschau*, Mai **1903**). Durch Oxydation von Dd-Fenchocamphoron (Bd. VII, S. 72) mit Salpetersäure (D: 1,25) im geschlossenen Rohr bei 110° (Wallach, *A.* **300**, 317; Wal., Neumann, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **315**, 291). Durch Erhitzen von Dl-Fenchen (Bd. V, S. 162) mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad (Gardner, Cockburn, *Soc.* **73**, 277). Durch Oxydation von Isopinen (Bd. V, S. 164) mit $KMnO_4$ (Aschan, *C.* **1909** II, 27). Bei der Oxydation von Dl-Oxyfenchensäure (Syst. No. 1054) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (Wal., *A.* **362**, 184). Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht aus Carboxyapocamphersäure (Syst. No. 1005) (Marsh, Gardner, *Soc.* **59**, 650) oder aus deren Anhydrid (Syst. No. 2620) (M., G., *Soc.* **69**, 76) durch Erhitzen; man löst es in heißer Natronlauge und fällt die Säure mit Salzsäure. Ein Gemisch von cis- und trans-Apocamphersäure (Mesoapocamphersäure, Mesocamphopyrsäure) entsteht aus β-Brom-apocamphersäure (S. 742) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (Komppa, *B.* **34**, 2473; *A.* **368**, 151); man behandelt das Gemisch mit Acetylchlorid, wobei die cis-Säure in ihr Anhydrid übergeht, während die trans-Säure unverändert bleibt (M., G., *Soc.* **69**, 80; K.). — cis-Apocamphersäure krystallisiert in Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmilzt bei 209° (M., G., *Soc.* **59**, 650), 207° (G., C.), 205—206° (Wal., *A.* **362**, 184), 203,5—204,5°, kurz vorher sinternd (K.). Unlöslich in Chloroform (G., C.). — Einw. von HI + P: M., G., *Soc.* **69**, 84. Beim Verreiben mit PCl_5 entsteht Apocamphersäurechlorid, beim Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 unter Rückfluß Chlorapocamphersäurechlorid (M., G., *Soc.* **69**, 78, 81). Behandelt man cis-Apocamphersäure folgeweise mit PCl_5 und mit Brom und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man ein Gemisch von α-Brom-cis-apocamphersäure, deren Anhydrid und α-Brom-trans-apocamphersäure (G., *Soc.* **87**, 1516). cis-Apocamphersäure liefert bei der Einw. von Acetylchlorid ihr Anhydrid (M., G., *Soc.* **69**, 78). — $Na_2C_9H_{12}O_4$ (bei 120°). Krystalle (aus Alkohol-Äther) (M., G., *Soc.* **69**, 78). — $Ag_2C_9H_{12}O_4$ (Wal., *A.* **300**, 318). — $BaC_9H_{12}O_4 + H_2O$ (bei 120°). Büschel. Sehr leicht löslich in Wasser (M., G., *Soc.* **59**, 651). — $PbC_9H_{12}O_4$ (bei 110°). Unlöslich in Wasser (M., G., *Soc.* **69**, 78).

2-Brom-1.1-dimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.5), α-Brom-cis-apocamphersäure $C_9H_{13}O_4Br = \begin{matrix} H_2C\cdot CBr(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben ihrem Anhydrid und etwas α-Brom-trans-apocamphersäure, wenn man 22 g cis-Apocamphersäure mit 50 g PCl_5 auf dem Wasserbad erwärmt, dann nach Zusatz von 21 g Brom bis 110° erhitzt, noch etwas Brom zugibt, über Nacht stehen läßt und das Reaktionsprodukt mit Wasser behandelt (Gardner, *Soc.* **87**, 1516). Analog aus Carboxyapocamphersäure mit PCl_5 und Brom (G., *P. Ch. S.* No. 219). Aus trans-Apocamphersäure durch Erhitzen mit 1 Tl. PCl_3 und 3 Tln. Brom auf 100—110° und Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser (G., *Soc.* **87**, 1517). — Weiß, krystallinisch (aus Benzol). Schmilzt, vorher sinternd, bei 167° unter Dunkelfärbung; sehr leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, anscheinend unter geringer Zersetzung; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol, löslich in Chloroform, Äther und Alkohol; reagiert als zweibasische Säure (G., *Soc.* **87**, 1518). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam cis-Apocamphersäure (G., *Soc.* **87**, 1522). Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser entsteht α-Oxy-apocamphersäure (Syst. No. 1132) (G., *Soc.* **87**, 1523). Beim Kochen mit Acetylchlorid wird das Anhydrid (Syst. No. 2476) gebildet (G., *Soc.* **87**, 1521). — $(NH_4)_2C_9H_{11}O_4Br$. Weißes amorphes Pulver (aus der Säure in Äther mit NH_3). Zersetzt sich über 174°; sehr leicht löslich in Wasser (G., *Soc.* **87**, 1519).

b) ***trans-Apocamphersäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2H)_2$. *B.* Ein Gemisch von cis- und trans-Apocamphersäure (Mesoapocamphersäure, Mesocamphopyrsäure) entsteht aus Carboxyapocamphersäure beim Erhitzen dicht über den Schmelzpunkt (Marsh, Gardner, *Soc.* **69**, 80) oder, neben cis-Apocamphersäure-anhydrid, beim Destillieren (M., G., *Soc.*

59, 651); man behandelt es mit Acetylchlorid, wobei die cis-Säure in ihr Anhydrid übergeht, während die trans-Säure unverändert bleibt (M., G., *Soc.* 69, 80). Neben dem Anhydrid der cis-Apocamphersäure entsteht trans-Apocamphersäure bei mehrstündigem Stehen von Apocamphersäure-dichlorid (s. u.) an feuchter Luft (M., G., *Soc.* 69, 80). Bildung aus β-Brom-apocamphosäure s. bei cis-Apocamphersäure. — Tafeln (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). F: 191° (M., G., *Soc.* 69, 80), 189—190° (KOMPPA, *A.* 368, 155). — Liefert beim Erhitzen mit PCl_3 + Brom auf 100—110° und Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser α-Brom-cis-apocamphersäure und geringe Mengen von deren Anhydrid (G., *Soc.* 87, 1517).

2-Brom-1.1-dimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.5), α-Brom-trans-apocamphersäure $C_9H_{13}O_4Br = \begin{matrix} H_2C\cdot CBr(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$. *B.* Wird neben α-Brom-cis-apocamphersäure und deren Anhydrid erhalten, wenn man cis-Apocamphersäure mit PCl_5 auf dem Wasserbad, dann nach Zusatz von Brom bis 110° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser behandelt (GARDNER, *Soc.* 87, 1516). Aus Carboxyapocamphersäure mit PCl_5 und Brom (GA., *P. Ch. S.* No. 219). Entsteht neben α-Brom-cis-apocamphersäureanhydrid, wenn man Apocamphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit 1 Tl. PCl_3 und 3 Tln. Brom auf 100—110°, schließlich auf 130° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Eis zersetzt (GA., *Soc.* 87, 1518). — Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Essigester + Chloroform). Triklin (GRAHAM, *Soc.* 87, 1525; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 745). F: 207—208°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und heißem Wasser, schwer in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser (GA., *Soc.* 87, 1519). Reagiert als einbasische Säure (GA., *Soc.* 87, 1519). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam trans-Apocamphersäure (GA., *Soc.* 87, 1522). Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 120—150° im geschlossenen Rohr entsteht eine α-Oxy-apocamphersäure (Syst. No. 1132) (GA., *Soc.* 87, 1523). Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid kein Anhydrid (GA., *Soc.* 87, 1521). — Salze: GA., *Soc.* 87, 1520. — $NH_4C_9H_{12}O_4Br$. Weiß, krystallinisch (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215—220° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_9H_{12}O_4Br$. Blättchen (aus Wasser). Mäßig löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $Ba(C_9H_{12}O_4Br)_2$. Nädelchen.

Monomethylester $C_{10}H_{15}O_4Br = (CH_3)_2C_5H_5Br(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz mit Methyljodid und Methylalkohol (GARDNER, *Soc.* 87, 1520). — Weiße Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 84—85°.

c) ***Apocamphersäure-Derivate von ungewisser sterischer Zugehörigkeit oder Einheitlichkeit.***

Apocamphersäure-dichlorid $C_9H_{12}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_5H_6(COCl)_2$. *B.* Durch Verreiben von cis-Apocamphersäure mit PCl_5 (MARSH, GARDNER, *Soc.* 69, 78). — Flüssig. Kp_{13}: 125° bis 130°. — Beim Eintragen in heißes Wasser entsteht ein Gemisch von cis- und trans-Apocamphersäure (Mesocamphopyrsäure), beim Stehen an feuchter Luft ein Gemisch von cis-Apocamphersäure-anhydrid und trans-Apocamphersäure.

x-Chlor-apocamphersäure-dichlorid $C_9H_{11}O_2Cl_3 = C_7H_{11}Cl(COCl)_2$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von 8 g cis-Apocamphersäure mit 33 g PCl_5 (MARSH, GARDNER, *Soc.* 69, 81). — Flüssig. Kp_{15}: 142°.

3-Brom-1.1-dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.5), β-Brom-apocamphersäure $C_9H_{13}O_4Br = \begin{matrix} BrHC\cdot CH(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$. *B.* Aus Isodehydroapocamphersäure (S. 777) bei mehrstündigem Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig im geschlossenen Rohre auf 100° bis 110° (KOMPPA, *A.* 368, 150). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: 177,5—178,5°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig ein Gemisch von cis- und trans-Apocamphersäure. Spaltet sehr leicht HBr ab und geht, kurze Zeit mit Sodalösung gekocht, in die Dehydroapocamphersäure (S. 777) über.

8. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(4), Pinsäure*** $C_9H_{14}O_4 = H_2C \!<\! \begin{matrix} CH(CO_2H) \\ CH(CH_2\cdot CO_2H) \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$.

a) ***Rechtsdrehende Pinsäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Myrtenol (Bd. VI, S. 99) mit $KMnO_4$ (SEMMLER, BARTELT, *B.* 40, 1372). Durch Oxydation von l-Pinonsäure (Syst. No. 1284) mit Natriumhypochlorit oder Natriumhypobromit (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* 147, 599). — Prismenbüschel (aus Äther + Petroläther). F: 135—136°; Kp_{17}: 225° (BARB., G.); Kp_{10}: 212—216° (S., BART.). Leicht löslich in Wasser und Äther, ziemlich in Aceton, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. $[\alpha]_D^{25}$: + 7,1° (in Aceton) (BARB., G.).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Pinsäure und Methyljodid (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 1372). — Kp_{10}: 121—124°. D^{20}: 1,0582. n_D: 1,44962. α_D: +13° 50′ (l = 10 cm).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 142—146°; D_{20}: 1,0104; n_D: 1,44962; α_D: +8° (l = 10 cm) (S., B., *B.* **40**, 1372).

b) ***Inakt. Pinsäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Pinonsäure (Syst. No. 1284) durch Oxydation mit Natriumhypobromit in alkal. Lösung (BAEYER, *B.* **29**, 25) oder durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure (BAE., *B.* **29**, 328). Aus Pinoylameisensäure (Syst. No. 1331a) durch Kochen mit PbO_2 in verd. Essigsäure (BAE., *B.* **29**, 1916). Bei der Oxydation von inakt. Pinocarveol (Bd. VI, S. 99) oder von inakt. Pinocarvon (Bd. VII, S. 161) mit $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, *A.* **346**, 222, 224). — Prismen (aus verdunstendem Wasser). F: 101—102,5° (BAE., *B.* **29**, 25). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (BAE., *B.* **29**, 25). Kp_9: 214—216° (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 1373). — Wird beim Erwärmen mit wäßr. Bromwasserstoffsäure auf 100° nicht angegriffen (BAE., *B.* **29**, 26). Mit PBr_3 und Brom (BAE., *B.* **29**, 1908), besser mit PCl_5 und Brom (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1175) entsteht Brompinsäure. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht kein Anhydrid (BAE., *B.* **29**, 26).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 145—147° (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 1373); Kp_{20}: 156° (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1175). D^{20}: 1,0093; n_D: 1,44662 (SE., BAR.).

1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2)-bromessigsäure-(4), Brompinsäure $C_9H_{13}O_4Br = H_2C{<}{CH(CO_2H) \atop CH(CHBr\cdot CO_2H)}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt inakt. Pinsäure mit PCl_5 $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade, fügt zum gekühlten Säurechlorid Brom, erhitzt nun 3 Stdn. auf dem Wasserbade und erwärmt das Reaktionsprodukt mit wasserfreier Ameisensäure bis zur völligen Zersetzung auf dem Wasserbade (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1175; vgl. BAEYER, *B.* **29**, 1908). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: ca. 154°; schwer löslich in Ameisensäure (P., S.). — Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser Oxypinsäure (Syst. No. 1132) (B.).

9. ***1-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(1), α-Tanacetogendicarbonsäure*** (von SEMMLER, *B.* **35**, 2047 und in späteren Abhandlungen „Tanacetondicarbonsäure" genannt) $C_9H_{14}O_4 = {HO_2C\cdot HC \atop H_2C}{>}C{<}{CH_2\cdot CO_2H \atop CH(CH_3)_2}$. *B.* Bei der Oxydation von rohem Thujen (Gemisch von α- und β-Thujen, vgl. Bd. V, S. 142) mit 3,5%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° (KONDAKOW, SKWORZOW, *J. pr.* [2] **69**, 181; S., Zur Chemie des Thujons und seiner Derivate, Dissert. [Dorpat 1906], S. 147). Durch Oxydation von Sabinol (Bd. VI, S. 98) mit kalter gesättigter Kaliumpermanganatlösung (FROMM, *B.* **31**, 2030). Durch Oxydation von Sabinenketon (Bd. VII, S. 69) mit alkal. Bromlösung (SEMMLER, *B.* **35**, 2046). Aus 60 Tln. α-Tanacetketocarbonsäure (Syst. No. 1284) in 260 Tln. 4%iger Natronlauge mit einer Lösung von 155 Tln. Brom in 2060 Tln. 4%iger Natronlauge (SE., *B.* **25**, 3348; vgl. HAARMANN & REIMER, D. R. P. 69426; *Frdl.* **3**, 887). — Blättchen (aus Wasser). F: 140° (FR.), 140—141° (SK.), 142—143° (SE., *B.* **35**, 2047). Rechtsdrehend (SK.). — Geht beim Erhitzen auf 200—240° unter Entwicklung von CO_2 in ein Gemisch von $\gamma.\delta$-Isooctensäure (Bd. II, S. 451) und Isooctolacton (Syst. No. 2459) über (FR.; FR., LISCHKE, *B.* **33**, 1198). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Isopropylbernsteinsäure (SE., *B.* **25**, 3350). Liefert bei der Destillation mit Natronkalk Tanacetophoron (Bd. VII, S. 62) (SE., *B.* **25**, 3350). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid (Syst. No. 2476) (SE., *B.* **25**, 3349). — $Ag_2C_9H_{12}O_4$ (SE., *B.* **25**, 3349).

10. ***β-Tanacetogendicarbonsäure*** $C_9H_{14}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C[CH(CH_3)_2]:CH\cdot CO_2H$ s. Bd. II, S. 798.

6. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. ***β-Cyclohexyl-isobernsteinsäure, Hexahydrobenzylmalonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Erhitzen von Hexahydrobenzyljodid mit Natriummalonsäureester in Alkohol; man verseift ihn mit

alkoh. Kalilauge (ZELINSKY, *B.* **41**, 2676). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 106,5°. — Gibt beim Erhitzen auf 170° β-Cyclohexyl-propionsäure.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{12}: 145—155° (Z., *B.* **41**, 2676).

2. ***1-Methyl-cyclohexan-malonsäure-(3), 3-Methyl-cyclohexylmalonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{——} CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Wird in zwei anscheinend stereoisomeren Formen erhalten, wenn man das rechtsdrehende 3-Brom-1-methyl-cyclohexan von ZELINSKY (Bd. V, S. 32) mit Natriummalonsäureester in Alkohol behandelt und den entstandenen Ester mit alkoh. Kalilauge verseift (ZELINSKY, ALEXANDROW, *B.* **34**, 3886).

a) Höherschmelzende Form. Krystalle (aus Chloroform). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, warmem Wasser und warmem Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160° unter Bildung von 3-Methyl-cyclohexylessigsäure.

b) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Chloroform und Benzol). F: 121—122° (Zers.). In Wasser leichter löslich als die höherschmelzende Form.

3-Methyl-cyclohexylmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Wahrscheinlich sterisch nicht einheitlich. — *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{10-12}: 150° bis 154°; $[\alpha]_D$: —3,94° (ZELINSKY, ALEXANDROW, *B.* **34**, 3886).

3. ***1-Methyl-cyclohexan-malonsäure-(4), 4-Methyl-cyclohexylmalonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus 4-Brom-1-methyl-cyclohexan (Bd. V, S. 32) und Natriummalonsäureester in Alkohol; man verseift ihn mit methylalkoholischer Kalilauge (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1367). — Schmilzt bei 177—178° unter Zerfall in CO_2 und 4-Methyl-cyclohexylessigsäure. Bei Einw. von Brom entsteht [4-Methyl-cyclohexyl]-brommalonsäure.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{20}: 163—165° (H., P., *Soc.* **95**, 1367). — Bei Einw. von Brom entsteht [4-Methyl-cyclohexyl]-brommalonsäure-diäthylester (H., P.).

[4-Methyl-cyclohexyl]-brommalonsäure $C_{10}H_{15}O_4Br = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Methyl-cyclohexylmalonsäure und Brom (H., P., *Soc.* **95**, 1367). — Prismen (aus Ameisensäure). F: 149—151°.

Diäthylester $C_{14}H_{23}O_4Br = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Methyl-cyclohexylmalonsäure-diäthylester und Brom (H., P., *Soc.* **95**, 1367). — Sirup. Kp_{20}: 182—185°. — Beim Kochen mit konz. Barytwasser entsteht 4-Methyl-cyclohexyltartronsäure und etwas 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure. Durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge und nachfolgende Veresterung wird [4-Methyl-cyclohexyl]-methoxy-malonsäure-diäthylester erhalten. Beim Digerieren mit Diäthylanilin oder Pyridin entsteht neben harzigen Produkten nur 4-Methyl-cyclohexylmalonsäure-diäthylester.

4. ***Cyclohexan-diessigsäure-(1.2), Hexahydro-o-phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)}{CH_2 \text{——————} CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von cis- und trans-β-Naphthandiol (Bd. VI, S. 753, 754) mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 505). — Krystallinisch (aus Wasser). F: 167°. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

5. ***Cyclopentan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(1)*** $C_{10}H_{16}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}$. *B.* Durch Oxydation von Cyclopentanon-Pinakolin (Bd. VII, S. 90) mit heißer Salpetersäure, neben geringen Mengen CO_2 und Bernsteinsäure (MEISER, *B.* **32**, 2056). — Dickes, gelbes Öl. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

6. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Camphersäure*** und ***Isocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)}{H_2C \text{——} CH(CO_2H)}>C(CH_3)_2$. Alle theoretisch möglichen

stereoisomeren Formen — zwei Paare von Enantiostereomeren und die zugehörigen Racemformen — sind bekannt. Zur Stereochemie der Camphersäure und Isocamphersäure vgl. ASCHAN, *B.* **27**, 2002; *A.* **316**, 209; *Acta Societatis Scientiarum Fennicae* **21**, No. 5, S. 94; WALKER, *Soc.* **77**, 396). — Die Bezifferung der von Camphersäure und Isocamphersäure abgeleiteten Namen erfolgt nach Schema I oder II.

I. $(5)H_2C$——$C<{CH_3(1^1) \atop CO_2H}$; $(2^1)CH_3 \cdot C \cdot CH_3(2^1)$; $(4)H_2C$——$C<{H(3) \atop CO_2H}$

II. H_2C——$C<{CH_3\,\omega \atop CO_2H\ \beta\,(al)}$; $\pi\,CH_3 \cdot C \cdot CH_3\,\pi$; H_2C——$C<{H\,w \atop CO_2H\ \alpha\,(o)}$

Zur Bezeichnung w vgl. KIPPING, *Soc.* **69**, 916 Anm.; zur Bezeichnung π: LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **69**, 304; zur Bezeichnung ω: BREDT, *A.* **395**, 35; zur Bezifferung vgl. KOMPPA, *A.* **370**, 209; BREDT, *A.* **395**, 35. Bezeichnung der funktionellen Derivate der Camphersäure s. S. 749.

a) ***1.2.2-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = {H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \atop H_2C—CH(CO_2H)}>C(CH_3)_2$.

α) ***Rechtsdrehende 1.2.2-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), d-Camphersäure,*** gewöhnlich schlechthin ***Camphersäure*** genannt, Acidum camphoricum $C_{10}H_{16}O_4 = {H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \atop H_2C—CH(CO_2H)}>C(CH_3)_2$. Bezeichnung der funktionellen Derivate der Camphersäure s. S. 749.

Bildung.

d-Camphersäure entsteht neben anderen Produkten (vgl. BREDT, *B.* **26**, 3047) durch längeres Erhitzen von d-Campher mit starker Salpetersäure (KOSEGARTEN, De camphora [Göttingen 1785]; *Crells Annalen* **1785** II, 367; BOUCHARDAT, *C. r.* **28**, 319); aus d-Campher ferner mit $KMnO_4$ in siedender alkal. Lösung (GROSSER, *B.* **14**, 2507) oder mit Alkaliferricyanid (ÉTARD, *C. r.* **130**, 570). Aus d-Campherol (Bd. VII, S. 110), α- oder β-[d-Campho-d-glykuronsäure] (Bd. VII, S. 110) mit Salpetersäure (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* **3**, 436, 443). Aus [d-Campher]-oxim durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure oder mit alkal. Permanganatlösung (KOENIGS, *B.* **26**, 2340). Aus dem Kaliumsalz des Camphenylnitramins (Bd. VII, S. 116) in wäßr.-alkal. Lösung mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* **28**, 1081; MAHLA, TIE., *B.* **29**, 2811). Aus α- oder α'-Chlor-d-campher beim Erwärmen mit stark alkal. Permanganatlösung auf dem Wasserbad (BALBIANO, *G.* **17**, 243). Aus α-Chlor-d-campher, neben anderen Produkten, beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure (SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 888; LOWRY, *Soc.* **73**, 988). Aus α-Brom-d-campher beim Erwärmen mit stark alkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbad (BALBIANO, *G.* **17**, 242) oder, neben anderen Produkten, beim Erhitzen mit Salpetersäure (SCHIFF, *B.* **13**, 1402; SCHIFF, MAISSEN, *G.* **10**, 324). Aus α-Nitro-d-campher beim Erhitzen mit HNO_3, ferner, neben Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476), beim Erhitzen im Wasserdampfstrom (SCHIFF, *B.* **13**, 1403). Behandelt man α-Nitro-d-campher mit Salpeterschwefelsäure und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, so erhält man Camphersäureanhydrid (CAZENEUVE, *C. r.* **104**, 1524; *Bl.* [2] **47**, 924). d-Camphersäure entsteht aus 3-Methylen-d-campher (Bd. VII, S. 163) mit $KMnO_4$ in Aceton (MINGUIN, *C. r.* **136**, 752). Beim Erwärmen von 3-Oxymethylen-d-campher (Bd. VII, S. 592) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 345). Camphersäureanhydrid entsteht aus Campherchinon (Bd. VII, S. 581) durch 36-stdg. Einw. von überschüssigem $30^0/_0$igem H_2O_2 (FORSTER, HOLMES, *Soc.* **93**, 252) oder durch mehrtägiges Kochen mit H_2O_2 in essigsaurer Lösung (HOLLEMAN, *R.* **23**, 171). d-Camphersäure entsteht aus d-Campholsäure (S. 34) durch längeres Kochen mit Salpetersäure (KACHLER, *A.* **162**, 262). Aus dl-Camphersäure durch Spaltung mit Hilfe von Cinchonin (DEBIERNE, *C. r.* **128**, 1112) oder von Cinchonidin (BECKMANN, *B.* **42**, 487).

Darstellung.

Man erwärmt 150 g d-Campher mit 1200 ccm Salpetersäure (D: 1,42) und 800 ccm Wasser 60—65 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß, kühlt ab, filtriert die Camphersäure ab, gibt zum Filtrate 250 ccm Salpetersäure (D: 1,42) und 180 g Campher, erhitzt wieder 65 Stdn. auf 100°, filtriert und erhitzt das Filtrat nochmals mit 400 ccm Salpetersäure und 171 g d-Campher (NOYES, *Am.* **16**, 501; vgl. auch WREDEN, *A.* **163**, 323; MAISSEN, *G.* **10**, 280; *J.* **1880**, 880).

Physikalische Eigenschaften.

Blättchen (aus heißem Wasser), rhomboederähnliche Krystalle (bei langsamem Eindunsten der wäßr. Lösung), sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (v. ZEPHAROVICH, *Z. Kr.* **1**, 220; *J.* **1877**, 640; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 728). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60). F: 187° (korr.) (RIBAN, *C. r.* **80**, 1384; ASCHAN, *B.* **27**, 2003; *A.* **316**, 209). Krystallisation aus dem Schmelzfluß: TAMMANN, *Ph. Ch.* **25**, 466. D: 1,186 (WALDEN, *B.* **29**, 1700). 1000 ccm Wasser lösen bei 8° 4,2 g d-Camphersäure (MASSOL, *Bl.* [3] **9**, 719). 1000 g Wasser lösen bei 12° 6,25 g Säure (BOURGOIN, *Journal de Pharmacie et de Chimie* [4] **8**, 173; *J.* **1868**, 571 Anm.). 1000 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 10° 6,07 Tle., bei 20° 6,96 Tle., bei 30° 8,05 Tle., bei 40° 9,64 Tle., bei 50° 12,40 Tle., bei 60° 16,42 Tle., bei 70° 21,94 Tle., bei 80° 31,30 Tle. Säure (JUNGFLEISCH, *C. r.* **110**, 791). Mäßig löslich in Aceton (POPE, *Z. Kr.* **28**, 128), unlöslich in Chloroform (BRÜHL, *B.* **26**, 285). Molekularrefraktion: KANNONIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 348. $[\alpha]_D^{20}$: +47,40° bezw. +47,76° (in absol. Alkohol; p = 16,929 bezw. 43,350), +50,75° bezw. +50,82° (in Aceton; p = 7,898 bezw. 15,455), +46,20° bezw. +46,71° (in Eisessig; p = 5,705 bezw. 16,051) (HARTMANN, *B.* **21**, 222); $[\alpha]_D^{17}$: +49,8° (in Methylalkohol; p = 9,997); $[\alpha]_D^{16,5}$: +49,7° (in absol. Alkohol; p = 10,007); $[\alpha]_D^{15,5}$: +52,2° (in Aceton; p = 13,333); $[\alpha]_D^{15}$: +49,1° (in 99%iger Essigsäure; p = 9,985); $[\alpha]_D^{16}$: +53,6° (in Essigester; p = 10,001) (ASCHAN, *A.* **316**, 210). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1243,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **45**, 489), 1249,7 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 219), bei konstantem Druck: 1244,3 Cal. (STO., KL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2,25 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 402), $2,29 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *B.* **29**, 1700). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $0,72 \times 10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 252), bei 25°: $1,4 \times 10^{-5}$ (durch Verteilung bestimmt) (CHANDLER, *Am. Soc.* **30**, 713). Neutralisationswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 198; GAL, WERNER, *Bl.* [2] **47**, 163; MASSOL, *Bl.* [3] **9**, 720. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 334.

Chemisches Verhalten.

d-Camphersäure spaltet bei der Destillation unter Bildung ihres Anhydrids Wasser ab (BOUILLON, LAGRANGE, *A. ch.* [1] **23**, 171; MALAGUTI, *A.* **22**, 41; LAURENT, *A.* **22**, 138); bei raschem Erhitzen im CO_2-Strom geht sie zum größten Teil unzersetzt über (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **26**, 285). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Glycerin auf ca. 300° wird nur spurenweise CO_2 entwickelt (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Camphersäure in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 687. Elektrolyse von camphersaurem Kalium: BOURGOIN, *J.* **1868**, 570. Längeres Kochen von d-Camphersäure mit Salpetersäure führt zur Bildung von l-Camphoronsäure (Bd. II, S. 837) (KACHLER, *A.* **159**, 302; MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2154). Bei der Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäurelösung werden neben Camphoronsäure, Essigsäure und CO_2 auch geringe Mengen Trimethylbernsteinsäure (Bd. II, S. 690) gebildet (KOENIGS, *B.* **26**, 2337; BREDT, *B.* **26**, 3048; MA., TIE.). Durch allmähliche Oxydation mit $KMnO_4$ in wäßr.-alkal. Lösung bei Zimmertemperatur entstehen als Hauptprodukte die Glycidsäure $HO_2C \cdot HC{<}{}^{C(CH_3)_2}_{O}{>}C(CH_3)(CO_2H)$ („BALBIANOS Säure", Syst. No. 2593) und Oxalsäure (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **1** I, 278; *B.* **30**, 1901; **32**, 1018), als Nebenprodukte Camphansäure (Syst. No. 2619), Camphoronsäure, Trimethylbernsteinsäure, Buttersäure, Essigsäure und Ameisensäure (BALB., *G.* **29** II, 496). Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Camphersäure (V. MEYER, *B.* **3**, 118). Etwa 30-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,6) auf 150—160° im geschlossenen Rohr bewirkt teilweise Umlagerung in l-Isocamphersäure (S. 762) (WREDEN, *A.* **163**, 328; FRIEDEL, *C. r.* **108**, 978). Durch ca. 12-stdg. Erhitzen von 8 g Camphersäure mit 12 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 200° im geschlossenen Rohr und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali wird neben anderen Produkten Laurolen gebildet (Bd. V, S. 75) (WR., *A.* **187**, 171; vgl. WALKER, HENDERSON, *Soc.* **69**, 753); durch 50-stdg. Erhitzen von 5 g Camphersäure mit 30 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 200—280° im geschlossenen Rohr (WR., *A.* **187**, 158) oder durch 10-stdg. Erhitzen von 8 g Camphersäure mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1,5 g rotem Phosphor (BALBIANO, ANGELONI, *R. A. L.* [5] **13** II, 142; *G.* **35** I, 147) erhält man 1.3-Dimethyl-cyclohexan (Bd. V, S. 37). d-Camphersäure wird durch ca. 30-stdg. Erhitzen mit kaltgesättigter Salzsäure auf 140° im geschlossenen Rohr zum Teil in l-Isocamphersäure umgelagert (WREDEN, *A.* **163**, 328; FRIEDEL, *C. r.* **108**, 978); diese Umlagerung erfolgt bis zu ca. 50% bei mehrstündigem Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Teile Salzsäure (D: 1,2) und Eisessig auf ca. 180° im geschlossenen Rohr (ASCHAN, *B.* **27**, 2005; *A.* **316**, 221; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 102, 145); erhitzt man dagegen Camphersäure mit kaltgesättigter wäßr. Salzsäure im geschlossenen Rohr 10—12 Stdn. auf 200° und behandelt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kali, so erhält man ein Gemisch von Laurolen mit 1.3-Dimethyl-cyclohexan (WR., *A.* **187**, 169; vgl. WALKER,

HENDERSON, *Soc.* **69**, 753). Laurolen entsteht auch, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Camphersäure mit sirupdicker Phosphorsäure auf 195° (GILLE, *Gm.* **4**, 411; vgl. BALLO, *A.* **197**, 323). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° lagert sich d-Camphersäure zum Teil in l-Isocamphersäure um (FRIEDEL, *C. r.* **108**, 978; vgl. JUNGFLEISCH, *Bl.* [2] **19**, 290, 530; ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 148, 170). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr entsteht zunächst die Additionsverbindung $C_{10}H_{16}O_4 + Br_2$ (S. 748), bei weiterem Erhitzen Bromcamphersäureanhydrid, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 2476) (WR., *A.* **163**, 330). Beim Erwärmen mit PCl_5 erhält man zunächst Camphersäureanhydrid, bei weiterer Einw. Camphersäuredichlorid (MOITESSIER, *C. r.* **52**, 871; *A.* **120**, 252; vgl. GERHARDT, CHIOZZA, *A.* **87**, 294). Längeres Kochen mit ca. $4^1/_2$ Tln. PCl_5 führt zur Bildung von Chlorcamphersäurechlorid (MARSH, GARDNER, *Soc.* **69**, 81).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad O \\ \quad | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ H_2C-CBr\text{———}CO \end{array}$$

Beim Erwärmen von Camphersäure mit konz. Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von CO Sulfocamphylsäure $(CH_3)_3C_5H_3(CO_2H)(SO_3H)$ (Syst. No. 1584) (PERKIN, *Chem. N.* **65**, 165; **67**, 236; *Soc.* **73**, 798; KOENIGS, HOERLIN, *B.* **26**, 812); die Menge des bei der Reaktion entwickelten CO beträgt bis gegen 90° ein Mol.-Gew. (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 59; **41**, 1668); erhitzt man höher, so erfolgt Verkohlung unter Entwicklung von SO_2 (BI., v. SI., *B.* **41**, 1668) und CO_2 (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). Beim Schmelzen von Camphersäure mit Ätzkali entstehen unter Wasserstoffentwicklung Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Methyl-isopropyl-essigsäure (Bd. II, S. 338), $\beta.\beta$-Dimethyl-n-valeriansäure (?) (Bd. II, S. 346), γ-Methyl-γ-isopropylbuttersäure (?) (Bd. II, S. 351), eine Säure $C_9H_{18}O_2$, vielleicht α-Methyl-δ-isopropyl-n-valeriansäure (Bd. II, S. 355), Dihydrocamphersäure (Bd. II, S. 725) (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 3, 10) und Isopropylbernsteinsäure (Bd. II, S. 680) (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* **145**, 207; MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2152; CR., PE.). Ein Teil der Camphersäure lagert sich in der Kalischmelze in l-Isocamphersäure um (MA., TIE., *B.* **28**, 2153); 8-stdg. Erhitzen mit 10 %iger wäßr. Kalilauge auf 140—150° im geschlossenen Rohr bewirkt keine Umlagerung (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 148). Beim Schmelzen mit Ätznatron entstehen Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, $\beta.\beta$-Dimethyl-n-valeriansäure (?), γ-Methyl-γ-isopropylbuttersäure (?), 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-säure-(7) (Bd. II, S. 454), Isopropylbernsteinsäure, Pseudocamphersäure (S. 765) und eine Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ (Bd. II, S. 717) (CR., PE., *Soc.* **73**, 7, 30). Vorsichtiges Erhitzen mit überschüssigem Natronkalk führt lediglich zur Bildung von Camphersäureanhydrid; bei höherer Temperatur entsteht unter CO_2-Abspaltung Campherphoron (Bd. VII, S. 68) (V. MEYER, *B.* **3**, 117). Bei der Destillation von scharf getrocknetem camphersaurem Calcium entstehen Campherphoron (ca. 44 %), Camphersäureanhydrid und niedrig siedende Bestandteile (WALLACH, COLLMANN, *A.* **331**, 320; vgl. GERHARDT, LIÈS-BODART, *A.* **72**, 293; FITTIG, *A.* **112**, 311). Wird ein scharf getrocknetes Gemisch von camphersaurem Calcium und Natronkalk destilliert, so entstehen ca. 24 % Campherphoron, kein Camphersäureanhydrid und ca. 15 % einer Fraktion vom Siedepunkt 125—160°, welche 1-Methyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 11) enthält; die Ausbeute an dieser Fraktion wird erhöht, diejenige an Campherphoron vermindert, wenn das Gemisch von camphersaurem Calcium und Natronkalk vor der Destillation nicht getrocknet wird (WALL., Co., *A.* **331**, 320). Beim Erhitzen von camphersaurem Kupfer erhält man neben Camphersäureanhydrid Isolaurolen (Bd. V, S. 74) (MOITESSIER, *J.* **1866**, 410; vgl. V. MEYER, *B.* **3**, 118; CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **89**, 27). Camphersaures Blei zerfällt bei der Destillation in Bleioxyd und Camphersäureanhydrid, daneben entsteht sehr wenig Campherphoron (BOUCSEIN, *Ar.* **133**, 277; *J.* **1855**, 470). Zur Reaktion zwischen dem Silbersalz der Camphersäure und Methyljodid vgl. WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* **28**, 110. Geschwindigkeit der Veresterung der Camphersäure mit Isobutylalkohol: MENSCHUTKIN, Ж. **13**, 529; *B.* **14**, 2631. Camphersäure fördert in der Hitze die Abspaltung von H_2O aus Hydroxylverbindungen, z. B. die Bildung von p-Menthen-(3) aus Menthol; Mechanismus dieser Reaktion: ZELIKOW, Ж. **34**, 721; *C.* **1903** I, 162; *B.* **37**, 1377. Mit Acetylchlorid entsteht in der Wärme (ANSCHÜTZ, *B.* **10**, 1811; MARSH, *Chem. N.* **60**, 307) oder bei gewöhnlicher Temperatur (ASCHAN, *B.* **27**, 2003; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 116, 141) Camphersäureanhydrid. Auch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat führt zur Bildung von Camphersäureanhydrid (MAISSEN, *G.* **10**, 281; *J.* **1880**, 881). Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 80° entstehen Camphersäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid und HCl (WREDEN, *A.* **163**, 326). Beim Kochen der Lösung von Camphersäure in Chinolin entstehen geringe Mengen l-Isocamphersäure (ASCHAN, *A.* **316**, 221; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 111, 148).

Biochemisches Verhalten.

d-Camphersäure erleidet, per os eingenommen, keine Veränderung und wird im Harn wieder ausgeschieden (BERTAGNINI, *A.* **97**, 249). Sie wirkt diuretisch (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 376). Antipyretische Wirkung: HAYASHI, *A. Pth.* **50**, 263. Über die sonstige physio-

logische Wirkung der Camphersäure vgl. ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 548.

Analytisches.

Über Prüfung der Camphersäure auf Reinheit vgl. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [*1910*], S. 13.

Additionelle Verbindungen der d-Camphersäure.

Verbindung mit Brom $C_{10}H_{16}O_4 + Br_2$. *B.* Durch Erhitzen von d-Camphersäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr (WREDEN, *A.* **163**, 330). — Rubinrote Prismen. — Zerfällt an der Luft wieder in Camphersäure und Brom. Liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr α-Brom-d-camphersäure-anhydrid (Syst. No. 2476).

Verbindung mit Chloroform $2C_{10}H_{16}O_4 + CHCl_3$. Krystalle (aus Äther + Chloroform) (JUNGFLEISCH; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 729). Rhombisch (bisphenoidisch) (WYROUBOW; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 729). — Verbindung mit Aceton $2C_{10}H_{16}O_4 + C_3H_6O$. Tafeln oder Prismen (aus Aceton) (POPE, *Z. Kr.* **28**, 128). Rhombisch (bisphenoidisch) (Po.; DUPLITZKY, *Z. Kr.* **34**, 701; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 729). An kalter Luft beständig, gibt in der Wärme Aceton ab (Po.). — Verbindung mit Essigsäure $2C_{10}H_{16}O_4 + C_2H_4O_2$ (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 353). — Verbindung mit Chloressigsäure $2C_{10}H_{16}O_4 + C_2H_3O_2Cl$ (H., v. D., *R.* **21**, 353). — Verbindung mit Dichloressigsäure $2C_{10}H_{16}O_4 + C_2H_2O_2Cl_2$ (H., v. D., *R.* **21**, 354). — Verbindung mit Trichloressigsäure $2C_{10}H_{16}O_4 + C_2HO_2Cl_3$ (H., v. D., *R.* **21**, 354). — Verbindung mit Isobuttersäure $2C_{10}H_{16}O_4 + C_4H_8O_2$ (H., v. D., *R.* **21**, 354).

Salze der d-Camphersäure (Camphorate).

$2NH_4C_{10}H_{15}O_4 + (NH_4)_2C_{10}H_{14}O_4 + 9H_2O$. Schwach säuerlich schmeckende Prismen. Schmilzt etwas über 100°; leicht löslich in kaltem Wasser (MALAGUTI, *A.* **22**, 38; vgl. BOUILLON-LAGRANGE, *A. ch.* [1] **27**, 31). — $(NH_4)_2C_{10}H_{14}O_4$. Geschmacklos; leicht löslich in Wasser (MAL.). $[\alpha]_D^{20}$: +18,16° bezw. +21,93° (in Wasser; p = 10,908 bezw. 37,007) (HARTMANN, *B.* **21**, 224). — $Li_2C_{10}H_{14}O_4$ (bei 110°) (KEMPER, *Ar.* **160**, 107; *J.* **1862**, 270). Krystalle mit $5H_2O$ (HARTM.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (K.). $[\alpha]_D^{20}$: +20,91° bezw. +23,69° (in Wasser; p = 13,282 bezw. 25,271 für wasserfreies Salz) (HARTM.). — $Na_2C_{10}H_{14}O_4$. Wasserfreie Krystalle (aus Alkohol beim Stehen über H_2SO_4) (KEMPER, *Ar.* **160**, 107; *J.* **1862**, 270). Krystallisiert beim Eindunsten der wäßr. Lösung mit 5 Mol. H_2O, das bei 110° abgegeben wird (MASSOL, *Bl.* [3] **9**, 720). Sehr leicht löslich in Wasser (MAS.). Das wasserfreie Salz zerfließt an feuchter Luft (K.). $[\alpha]_D^{20}$: +17,86° bezw. +23,28° (in Wasser; p = 13,368 bezw. 39,438 für wasserfreies Salz) (HARTM.). Einfluß verschiedener Mengen Natron auf das Drehungsvermögen des Salzes: THOMSEN, *J. pr.* [2] **35**, 157. Die Krystalle des Natriumsalzes sind triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 541, 547). — $K_2C_{10}H_{14}O_4$ (bei 110°) (KEMPER, *Ar.* **160**, 107; *J.* **1862**, 270). Krystallbüschel (beim Eindunsten der wäßr. Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser, zerfließlich, löslich in Alkohol (K.). $[\alpha]_D^{20}$: +15,88° bezw. +19,45° (in Wasser; p = 18,935 bezw. 43,370) (HARTM.). — $CuC_{10}H_{14}O_4$ (bei 100°) (MALAGUTI, *A.* **22**, 40). Verhalten beim Erhitzen s. S. 747 — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$. Stark reibungselektrisch (LAURENT, *A.* **22**, 140). — $MgC_{10}H_{14}O_4 + 7^1/_2H_2O$. Tafeln. Verwittert an der Luft; löslich in 2,5 Tln. Wasser von 20° (K., *Ar.* **160**, 108; *J.* **1862**, 270). $[\alpha]_D^{20}$: +19,40° bezw. +20,86° (in Wasser; p = 8,162 bezw. 15,908 für wasserfreies Salz) (HARTM.). — $Ca(C_{10}H_{15}O_4)_2$. Säulen. Leicht löslich in Wasser (K., *Ar.* **167**, 24; *J.* **1864**, 403). — $Ca(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 7H_2O$. Krystallinisch, löslich in 17 Tln. kaltem Wasser (K., *Ar.* **167**, 24; *J.* **1864**, 403). — $Ca(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2CaC_{10}H_{14}O_4 + 8H_2O$. Säulenförmige Krystalle. Löslich in ca. 15 Tln. kaltem Wasser (K., *Ar.* **167**, 25; *J.* **1864**, 403). — $CaC_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2H_2O$. Krystallinisch. Löslich in 12—15 Tln. kaltem Wasser (K., *Ar.* **160**, 109; *J.* **1862**, 271). $[\alpha]_D^{20}$: +16,82° bezw. +17,23° (in Wasser; p = 2,957 bezw. 6,335 für wasserfreies Salz) (HARTM.). — $SrC_{10}H_{14}O_4 + 6H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser (EDWARDS, *Am.* **10**, 235). — $Ba(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2C_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$. Säulenbüschel. Löslich in ca. 50 Tln. siedendem und in ca. 120 Tln. kaltem Wasser (K., *Ar.* **167**, 26; *J.* **1864**, 403). — $BaC_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2H_2O$. Wavellitähnlich gruppierte Nädelchen (aus verdunstender wäßr. Lösung). Bei 17,5° löslich in 1 Tl. Wasser, schwer löslich in Alkohol (K., *Ar.* **160**, 109; *J.* **1862**, 271). $[\alpha]_D^{20}$: +13,34° bezw. +15,61° (in Wasser; p = 17,916 bezw. 36,163 für wasserfreies Salz) (HARTM.). — $ZnC_{10}H_{14}O_4$. Sehr schwer lösliches Pulver (K., *Ar.* **160**, 110; *J.* **1862**, 271). — $HgC_{10}H_{14}O_4$ (bei 100°). Weißes Pulver (MANNING, *Am.* **10**, 234). — $Al_2(C_{10}H_{14}O_4)_3$ (bei 100°). Weiß. Unlöslich in Wasser (EDWARDS, *Am.* **10**, 234; vgl. BOUILLON-LAGRANGE, *A. ch.* [1] **27**, 34). — $HO \cdot ScC_{10}H_{14}O_4$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol; stark reibungselektrisch (CROOKES, *C.* **1909** I, 1145; *Z. a. Ch.* **61**, 374). — $Ce_2(C_{10}H_{14}O_4)_3 + 9H_2O$. Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, *C.* **1907** I, 1790). — $PbC_{10}H_{14}O_4$. Weiß. Unlöslich in Wasser (BOUCSEIN, *Ar.* **133**, 277; *J.* **1855**, 470). Verhalten beim Erhitzen s. S. 747.

— $Bi_2(C_{10}H_{14}O_4)_3 + C_{10}H_{16}O_4$. Weiße Krystalle (VANINO, HARTL, *J. pr.* [2] **74**, 148). — $Cr_2(C_{10}H_{14}O_4)_3$ (bei 100°). Blaugrüner Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (MANNING, *Am.* **10**, 234). — $MnC_{10}H_{14}O_4$ (bei 100°). Camphersaures Kalium gibt mit $MnSO_4$ erst beim Erhitzen einen weißen Niederschlag, der sich beim Erkalten löst (MANNING, *Am.* **10**, 233). — $NiC_{10}H_{14}O_4$. Grüne Kryställchen (EDWARDS, *Am.* **10**, 235).

Camphorat des Äthylamins $2C_2H_7N + C_{10}H_{16}O_4$. Schwach gelbliche Nädelchen (aus Alkohol) (WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214**, 242). — Camphorat des Diäthylglycins $2C_6H_{13}O_2N + C_{10}H_{16}O_4$. Blättchen (aus Alkohol mit Äther). F: 201—202° (EINHORN, HÜTZ, *Ar.* **240**, 638). — Camphorat des Trimethylphosphinoxyds $2C_3H_9OP + C_{10}H_{16}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 91—93° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 269).

Funktionelle Derivate der d-Camphersäure.

Die Bezeichnung der isomeren funktionellen Derivate der Camphersäure wird durch das folgende Beispiel der Camphersäure-monomethylester erläutert:

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)\cdot CO_2H \\ \quad\ \ C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$$
Camphersäure-α-methylester,
Camphersäure-ortho- (abgekürzt o-) methylester,

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ \quad\ \ C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH\cdot CO_2H \end{array}$$
Camphersäure-β-methylester,
Camphersäure-allo- (abgekürzt al-) methylester.

Zur Bezeichnung ortho und allo s. BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **25**, 1797, 1801. Zur Bezeichnung α und β s. HALLER, BLANC, *C. r.* **141**, 698; NOYES, *Am.* **16**, 500, 501; WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 252; **15**, 329 Anm.; ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 2654; BREDT, *A.* **328**, 339 Anm. 5.

[d-Camphersäure]-β-methylester, [d-Camphersäure]-al-methylester, Campher-β-methylestersäure $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ H_2C\text{———}CH(CO_2H) \end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem α-Methylester und dem Dimethylester bei mehrtägiger Einw. von $17^3/_4$ g Methyljodid auf eine Lösung von 25 g Camphersäure und 7 g Kaliumhydroxyd in 76 ccm Methylalkohol (WEGSCHEIDER, *M.* **20**, 689). Aus dem Dimethylester oder dem [d-Camphersäure]-β-methylester-α-äthylester durch ca. $^1/_2$-stdg. Kochen mit 2 Mol.-Gewichten 16%iger alkoh. Kalilauge (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **25**, 1806, 1810). Neben dem als Hauptprodukt entstehenden α-Methylester bei der Einw. von methylalkoholfreiem Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid in Benzol (WE., *M.* **20**, 693). — Spieße (aus Wasser), Prismen (aus Ligroin), Tafeln (aus CS_2 + Petroläther). Rhombisch (bisphenoidisch) (MARSHALL, *Soc.* **61**, 1094; OSANN, *B.* **26**, 289; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 730). F: 86—87° (BRÜHL, BRA., *B.* **25**, 1806), 85,5° (WALKER, *Soc.* **61**, 1093), 85—86° (HALLER, *C. r.* **114**, 1518). Unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar; Kp_{15}: 193° (BRÜHL, BRA., *B.* **26**, 289). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,115 Tle. (WA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin (BRÜHL, BRA., *B.* **25**, 1806), Benzol, Chloroform, CS_2, Aceton und heißem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther (WA.). $[\alpha]_D$: +43,55° (das Lösungsmittel ist nicht angegeben) (HA., *C. r.* **114**, 1518). $[\alpha]_D^{21}$: 43,6° (in 2%iger alkoh. Lösung) (BÄCKSTRÖM, *Öf. Fi.* **46**, No. 12). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,08 \times 10^{-5}$ (WA.). Das Ammoniumsalz gibt in wäßr. Lösung mit $AgNO_3$ einen starken Niederschlag, mit sehr verd. $CuSO_4$-Lösung keinen Niederschlag (WE., *M.* **20**, 688). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht in geringer Ausbeute β-Campholid (Syst. No. 2460) (HALLER, BLANC, *C. r.* **141**, 698). Camphersäure-β-methylester wird durch 16%ige wäßr. Kalilauge erst bei ca. 3-stdg. Kochen verseift (BRÜHL, BRA., *B.* **25**, 1806). Verseifungsgeschwindigkeit in alkal. Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **67**, 296; in saurer Lösung: J. M., *Ph. Ch.* **66**, 111. Durch Erhitzen mit Phenylisocyanat auf ca. 100° im geschlossenen Rohr wird das Anhydrid des Camphersäure-β-methylesters (S. 754) gebildet (HA., *C. r.* **115**, 21).

[d-Camphersäure]-α-methylester, [d-Camphersäure]-o-methylester, Campher-α-methylestersäure $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C-CH(CO_2\cdot CH_3) \end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt — nebenher wird Dimethylester gebildet — beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Camphersäure (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **25**, 1807). Neben Dimethylester durch Erhitzen von Camphersäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (LOIR, *A. ch.* [3] **38**, 483; WALKER, *Soc.* **61**, 1088; WEGSCHEIDER, *M.* **20**, 686). Neben dem β-Methylester und dem Dimethylester bei mehrtägiger Einw. von $17^3/_4$ g Methyljodid auf eine Lösung von 25 g Camphersäure und 7 g Kaliumhydroxyd in 76 ccm Methylalkohol

(WEG., *M.* **20**, 689). Durch ca. 12-stdg. Erhitzen von 15 g Camphersäureanhydrid mit 50 g Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 160° (BRÜHL, BRA., *B.* **26**, 285). Das Natriumsalz entsteht aus Camphersäureanhydrid in absol. Methylalkohol mit 1 At.-Gew. Natrium (BRÜHL, BRA., *B.* **26**, 286) oder beim Eintragen von Camphersäureanhydrid in eine methylalkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (WALKER, *Soc.* **61**, 1089; CAZENEUVE, *Bl.* [3] **9**, 91); man destilliert den überschüssigen Methylalkohol ab und zersetzt das Salz durch Ansäuern seiner wäßr. Lösung. — Tafeln (aus Wasser), Prismen oder Tafeln (aus Ligroin). Rhombisch bisphenoidisch (OSANN, *B.* **25**, 1808; **26**, 287; MARSHALL, *Soc.* **61**, 1090; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 730). F: 77° (BRÜHL, BRA., *B.* **26**, 286; WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 375), 75—76° (HALLER, *C. r.* **114**, 1518). Unter gewöhnlichem Druck nicht destillierbar; Kp_{15}: 198,5° (BRÜHL, BRA., *B.* **26**, 289). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,182 Tle.; beträchtlich leichter löslich ist der α-Methylester in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2 und siedendem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther (WA.). $[\alpha]_D$: +51,52° (das Lösungsmittel ist nicht angegeben) (HA., *C. r.* **114**, 1518). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,95 \times 10^{-6}$ (WA.). Das NH_4-Salz gibt in wäßr. Lösung mit $AgNO_3$ einen geringen Niederschlag, mit $CuSO_4$-Lösung, auch sehr verdünnter, einen hellgrünen Niederschlag (WEG., *M.* **20**, 688). — Das Natriumsalz liefert bei der Elektrolyse Isolauronolsäuremethylester (S. 58) (WA., Co., *Soc.* **77**, 375). Camphersäure-α-methylester wird durch 16%ige wäßr. Kalilauge schon bei ca. 1/2-stdg. Kochen verseift (BRÜHL, BRA., *B.* **25**, 1809). Verseifungsgeschwindigkeit in alkal. Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **67**, 295; in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **66**, 110. Durch Erhitzen mit Phenylisocyanat auf ca. 100° im geschlossenen Rohr wird das Anhydrid des Camphersäure-α-methylesters (S. 754) gebildet (HA., *C. r.* **115**, 20). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 150—160° entsteht die Verbindung $C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3202) (HA., *C. r.* **114**, 1519). — $NaC_{11}H_{17}O_4 + 5H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Ist bei 100° wasserfrei; Drehung des wasserfreien Salzes $[\alpha]_D^{17,5}$: +56,9° (0,6619 g in 13,1129 g wäßr. Lösung); $[\alpha]_D^{20}$: +56,7° (0,6396 g in 12,8412 g wäßr. Lösung) (BÄCKSTRÖM, *Öf. Fi.* **46**, No. 12). — $Ca(C_{11}H_{17}O_4)_2$ + aq. Feinkrystallinisch (B.).

[d-Camphersäure]-dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ H_2C\text{———}CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem α-Monomethylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine heiße methylalkoholische Lösung von Camphersäure (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **25**, 1807; HALLER, *C. r.* **114**, 1517) oder beim Erhitzen von Camphersäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (WALKER, *Soc.* **61**, 1089; WEGSCHEIDER, *M.* **20**, 686); bei 7-stdg. Kochen von 50 g Camphersäure mit 200 ccm Methylalkohol und 20 ccm konz. Schwefelsäure unter Rückfluß wird der Dimethylester zum Hauptprodukt (NEELMEIER, Dissert. [Halle 1902], S. 63). Neben den beiden Monomethylestern bei mehrtägiger Einw. von 17 3/4 g Methyljodid auf eine Lösung von 25 g Camphersäure und 7 g Kaliumhydroxyd in 76 ccm Methylalkohol (WE.). Durch Einw. von Dimethylsulfat oder Benzolsulfonsäuremethylestern auf camphersaure Salze in wäßr.-alkal. oder alkoh.-alkal. Lösung (RIEDEL, D. R. P. 189840; *C.* **1908** I, 424). Durch Erhitzen des α-Monomethylesters mit Natriummethylat und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (HALLER, *C. r.* **114**, 1518; WA.). Durch Erhitzen des Camphersäure-α-methylester-β-chlorids mit Methylalkohol (HALLER, BLANC, *C. r.* **141**, 698). — Farbloses, schwach aromatisch riechendes, kühlend bitter schmeckendes Öl (RI.). Erstarrt nicht bei —16° (WA.). Kp_{738}: 264°; Kp_{15}: 155°; Kp_{11}: 149,5° (BRÜHL, BRA.); Kp_{760}: 260—263° (unkorr.); Kp_{20}: 145—147° (unkorr.) (RI.); Kp_{10}: 146—150° (HA.). $D_4^{17,5}$: 1,075 (WA.); $D_4^{16,9}$: 1,0774; D_4^{20}: 1,0747 (BRÜHL, BRA.), 1,0779 (HA., MULLER, *C. r.* **130**, 222). $n_\alpha^{16,9}$: 1,46098; $n_D^{16,9}$: 1,46334; $n_\gamma^{16,9}$: 1,47366; Molekular-Refraktion und -Dispersion: BRÜHL, BRA. $[\alpha]_D^{22}$: +48,16° (BRÜHL, BRA.); $[\alpha]_D^{17}$: +48,32° (WA.). — Liefert bei ca. 1/2-stdg. Kochen mit 2 Mol.-Gewichten 16%iger alkoh. Kalilauge den β-Monomethylester (BRÜHL, BRA.). Stufenweise Verseifung und Geschwindigkeit der Verseifung in alkal. Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **67**, 294; in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **66**, 112.

[d-Camphersäure]-β-äthylester, [d-Camphersäure]-al-äthylester, Campher-β-äthylestersäure $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C\text{————}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Man läßt [d-Camphersäure]-α-methylester-β-äthylester (S. 751) oder [d-Camphersäure]-diäthylester 20 Stdn. stehen und kocht dann 1/4 Stde. mit 2 Mol.-Gewichten ca. 16%iger alkoh. Kalilauge (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **25**, 1802, 1805; vgl. FRIEDEL, *C. r.* **113**, 829). Man läßt [d-Camphersäure]-diäthylester mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd, gelöst in 8 Gewichtsteilen absol. Alkohol, über Nacht stehen und erhitzt dann 1/2 Stde. auf dem Wasserbad (WALKER, HENDERSON, *Soc.* **67**, 338). — Tafeln (aus Ligroin). Monoklin sphenoidisch (?) (*Groth, Ch. Kr.* **3**, 731; vgl. OSANN, *B.* **25**, 1802). F: 57° (BRÜHL, BRA., *B.* **25**, 1802). Kp_{13}: 196,5° (BRÜHL, BRA., *B.*

26, 289). Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes entstehen: Allocampholytsäure-äthylester (S. 55); der Äthylester einer Säure $C_9H_{14}O_2$, die bei der Destillation in Laurolen (Bd. V, S. 75) und CO_2 zerfällt; Allocamphothetinsäurediäthylester (S. 781) und Camphononsäureäthylester (Syst. No. 1284) (WALKER, HENDERSON, *Soc.* **67**, 338; **69**, 748). Wird durch ca. 16%ige wäßr. Kalilauge erst bei mehrstündigem Kochen verseift (BRÜHL, BRA., *B.* **25**, 1804; vgl. FRIEDEL, *C. r.* **113**, 830). Reagiert nicht beim Kochen mit Phenylhydrazin (FRIEDEL, COMBES, *Bl.* [3] **9**, 29).

[d-Camphersäure]-α-äthylester, [d-Camphersäure]-o-äthylester, Campher-α-äthylestersäure $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, gemischt mit Diäthylester, wenn man eine Lösung von 100 g Camphersäure in 160 g absol. Alkohol auf dem Wasserbad mit Chlorwasserstoff behandelt (BRÜHL, *B.* **24**, 3408). Durch Kochen von Camphersäure mit 2 Tln. absol. Alkohol und $^1/_2$ Tl. H_2SO_4 (MALAGUTI, *A. ch.* [2] **64**, 152; *A.* **22**, 33). — *Darst.* Man erhält das Natriumsalz durch allmähliches Eintragen von 182 g Camphersäureanhydrid in die Lösung von 23 g Natrium in 400 ccm absol. Alkohol (WALKER, *Soc.* **63**, 496; vgl. BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **26**, 286; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 23). — Prismen (aus Äther). Rhombisch bisphenoidisch (BEHRENS, *R.* **12**, 24; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 731). F: 47—48$^1/_2$° (Ho., v. D.). Siedet unter 14 mm Druck bei ca. 204°, dabei z. T. in Diäthylester und Camphersäureanhydrid zerfallend (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **26**, 289). $D_4^{16,8}$: 1,10235; D_4^{20}: 1,09977 (BRÜHL, *B.* **24**, 3730). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (MA.). $n_\alpha^{16,8}$: 1,47126; $n_D^{16,8}$: 1,47372; $n_\gamma^{16,8}$: 1,48431 (BRÜHL, *B.* **24**, 3730). $[\alpha]_D$: +39° 11′ (nähere Bedingungen sind nicht angegeben) (FRIEDEL, *C. r.* **113**, 830). — Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Camphersäurediäthylester und Camphersäureanhydrid (MA.). Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes in wäßr. Lösung entstehen die Äthylester der Isolauronolsäure (S. 58) und einer schwach linksdrehenden α-Campholytsäure (S. 60) (WALKER, *Soc.* **63**, 496). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man α-Campholid (Syst. No. 2460) (BLANC, *C. r.* **139**, 1214). Wird durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit 16%iger wäßr. Kalilauge vollständig verseift (BRÜHL, BRA., *B.* **25**, 1803; vgl. HALLER, *C. r.* **113**, 830). Bei 2-stdg. Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen Camphersäureanhydrid, Äthylchlorid und Essigsäure (BRÜHL, *B.* **24**, 3411). Kochen mit Phenylhydrazin führt zu der Verbindung $C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3202) (FRIEDEL, COMBES, *Bl.* [3] **9**, 29). — $AgC_{12}H_{19}O_4$. Etwas löslich in Wasser (MA.).

[d-Camphersäure]-α-methylester-β-äthylester, [d-Camphersäure]-o-methylester-al-äthylester $C_{13}H_{22}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$. *B.* Durch ca. 5-stdg. Erhitzen des [d-Camphersäure]-α-methylesters mit alkoh. Natriumäthylat und Äthylbromid im geschlossenen Rohr auf 100° (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **25**, 1799). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{747}: 278°; Kp_{38}: 175°. $D_4^{17,1}$: 1,0492; D_4^{20}: 1,0467; $D_4^{22,4}$: 1,0448. $n_\alpha^{17,1}$: 1,45656; $n_D^{17,1}$: 1,45889; $n_\gamma^{17,1}$: 1,46905. $[\alpha]_D^{22}$: +45,49°. — Wird durch 20-stdg. Stehenlassen, dann $^1/_4$-stdg. Kochen mit 2 Mol.-Gewichten ca. 16%iger alkoh. Kalilauge in Camphersäure-β-äthylester übergeführt.

[d-Camphersäure]-β-methylester-α-äthylester, [d-Camphersäure]-al-methylester-o-äthylester $C_{13}H_{22}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$. *B.* Durch ca. 5-stdg. Erhitzen des [d-Camphersäure]-α-äthylesters mit methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **25**, 1798). — Schwach angenehm riechendes Öl. Kp_{746}: 276,5—277° (korr.); Kp_{33}: 169,5°. $D_4^{17,7}$: 1,0569; D_4^{20}: 1,0548; $D_4^{22,2}$: 1,0528. $n_\alpha^{17,7}$: 1,45809; $n_D^{17,7}$: 1,46042; $n_\gamma^{17,7}$: 1,47063. $[\alpha]_D^{22,2}$: +38,43°. — Durch ca. $^1/_2$-stdg. Kochen mit 2 Mol.-Gewichten 16%iger alkoh. Kalilauge entsteht Camphersäure-β-methylester.

[d-Camphersäure]-diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} \!>\! C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem α-Monoäthylester, wenn man eine Lösung von 100 g Camphersäure in 160 g absol. Alkohol auf dem Wasserbad mit Chlorwasserstoff behandelt (BRÜHL, *B.* **24**, 3408). Aus camphersaurem Alkali mit Diäthylsulfat oder Arylsulfonsäureäthylestern (RIEDEL, D. R. P. 189840; *C.* **1908** I, 424). Aus camphersaurem Silber und Äthyljodid in Alkohol (FRIEDEL, *C. r.* **113**, 829). Aus dem α-Monoäthylester durch trockne Destillation (neben Camphersäureanhydrid) (MALAGUTI, *A. ch.* [2] **64**, 153, 167; *A.* **22**, 34, 48) oder durch 10-stdg. Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat und Äthylbromid im geschlossenen Rohr auf 130° (BRÜHL, *B.* **24**, 3408). — Farbloses, schwach aromatisch riechendes, kühlend bitter schmeckendes

Öl. Kp_{752}: 285—286° (korr.); Kp_{36}: 175,8—176,8° (BRÜHL, *B.* **24**, 3728); Kp_{20}: 164—168° (RIE.); Kp_{12-14}: 155° (FR.). D^0: 1,0495 (FR.); $D_4^{13,6}$: 1,0301 (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **25**, 1804); D_4^{20}: 1,0298; $D_4^{26,2}$: 1,0244 (BRÜHL, *B.* **24**, 3728). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (MA., *A. ch.* [2] **64**, 167; *A.* **22**, 49). $n_\alpha^{26,3}$: 1,45127; $n_D^{26,3}$: 1,45354; $n_\gamma^{26,3}$: 1,46347 (BRÜHL, *B.* **24**, 3728). $[\alpha]_D$: + 37° 42′ (FR.). — Die Einw. von Chlor liefert Camphersäure-bis-[$\alpha.\alpha$-dichlor-äthylester] (S. 754) (MA., *A. ch.* [2] **70**, 360; *A.* **32**, 33). Bei mehrstündigem Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr auf 120° entstehen Camphersäureanhydrid und Äthylbromid (BRÜHL, *B.* **24**, 3410). Wird durch 20-stdg. Stehenlassen, dann $^1/_4$-stdg. Kochen mit 2 Mol.-Gewichten ca. 16%iger alkoh. Kalilauge in Camphersäure-β-äthylester verwandelt (BRÜHL, BRA., *B.* **25**, 1805; vgl. FR.). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° wird der Diäthylester nicht angegriffen (V. MEYER, *B.* **3**, 118).

[d-Camphersäure]-α-propylester, [d-Camphersäure]-o-propylester, Campher-α-propylestersäure $C_{13}H_{22}O_4 = \begin{matrix} H_2C\text{———}C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäure, absol. Propylalkohol und trocknem Chlorwasserstoff (BÄCKSTRÖM, *Öf. Fi.* **46**, No. 12). — Dickes Öl; nicht in reinem Zustand erhalten. — $AgC_{13}H_{21}O_4$. — $Ca(C_{13}H_{21}O_4)_2 + H_2O$. Krystalle. — $Ba(C_{13}H_{21}O_4)_2 + H_2O$. Nadeln.

[d-Camphersäure]-α-methylester-β-propylester, [d-Camphersäure]-o-methylester-al-propylester $C_{14}H_{24}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \\ H_2C\text{———}CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt Camphersäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. methylalkoholischem Natriummethylat, bis das Produkt wasserlöslich geworden ist, setzt 1 Mol.-Gew. Propylbromid zu und erhitzt 9 Stdn. auf 130° (B., *Öf. Fi.* **46**, No. 12). — Öl. $Kp_{8(?)}$: 152—155°. $[\alpha]_D^{16}$: + 42,4° (in Alkohol; 1,1959 g in 39,9394 g Lösung).

[d-Camphersäure]-β-methylester-α-propylester, [d-Camphersäure]-al-methylester-o-propylester $C_{14}H_{24}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\text{———} \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt Camphersäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. propylalkoholischem Natriumpropylat, bis das Produkt wasserlöslich geworden ist, setzt 1 Mol.-Gew. Methyljodid zu und erhitzt 9 Stdn. auf 130° (B., *Öf. Fi.* **46**, No. 12). — $[\alpha]_D^{18}$: + 32,4° (in Alkohol; 0,8544 g in 17,2881 g Lösung); $[\alpha]_D^{18}$: + 31,9° (in Alkohol; 0,5541 g in 18,959 g Lösung).

[d-Camphersäure]-dipropylester $C_{16}H_{28}O_4 =$
$\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäure, absol. Propylalkohol und trocknem Chlorwasserstoff (B., *Öf. Fi.* **46**, No. 12). — Öl. Kp_{11}: 165—167°; Kp_{14}: 180—183°. D: 1,00363. $[\alpha]_D^{23}$: + 28,9° (in Alkohol; 0,8275 g in 16,5399 g Lösung); $[\alpha]_D^{22,5}$: + 28,3° (in Alkohol; 0,444 g in 22,1672 g Lösung).

[d-Camphersäure]-mono-l-menthylester $C_{20}H_{34}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Mentholnatrium (ZELIKOW, Ж. **34**, 726; *C.* **1903** I, 162; *B.* **37**, 1381). — Glasähnliche Masse. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 310° in Camphersäureanhydrid, Menthol und Menthen. — $NaC_{20}H_{33}O_4$. Gibt bei trockner Destillation Menthen.

[d-Camphersäure]-mono-d-bornylester $C_{20}H_{32}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus d-Camphersäure und d-Borneol bei 140° (HALLER, *C. r.* **110**, 582). Neben dem Dibornylester und anderen Produkten durch 48-stdg. Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit 2 Mol.-Gewichten d-Borneol auf 210—215° im geschlossenen Rohr (H.). — Krystallwarzen (aus Petroläther). F: 176—178°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther. Rechtsdrehend. — Wird durch Acetylchlorid unter Bildung von Camphersäureanhydrid zersetzt. — $NaC_{20}H_{31}O_4$. Blättchen (aus Alkohol).

[d-Camphersäure]-di-d-bornylester $C_{30}H_{48}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2\cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* s. o. beim Mono-d-bornylester. — Nicht rein erhalten. Rechtsdrehend (H., *C. r.* **110**, 581).

[d-Camphersäure]-mono-l-bornylester $C_{20}H_{32}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus d-Camphersäure und l-Borneol bei 140° (H., *C. r.* **110**, 582). Neben dem Di-l-bornylester und anderen Produkten durch 48-stdg. Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit 2 Mol.-Gewichten l-Borneol im geschlossenen Rohr auf 210—215° (H.). — F: 164—166°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther. Linksdrehend. — Natriumsalz. Blättchen (aus Alkohol).

[d-Camphersäure]-di-l-bornylester $C_{30}H_{48}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2\cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* s. o. beim Mono-l-bornylester. — Nadeln. F: 122° (H., *C. r.* **110**, 582).

[d-Camphersäure]-monophenylester $C_{16}H_{20}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und Camphersäureanhydrid in warmem Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 663; WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 100° (SCH.; W.).

[d-Camphersäure]-mono-[4-brom-phenylester] $C_{16}H_{19}O_4Br = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-phenol-natrium und Camphersäureanhydrid in warmem Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 668; WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 111° (SCH.; W.).

[d-Camphersäure]-mono-[2.4-dibrom-phenylester] $C_{16}H_{18}O_4Br_2 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-phenol-natrium und Camphersäureanhydrid in warmem Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 668; WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Krystalle (aus Chloroform). F: 173° (SCH.; W.). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Chloroform (SCH.).

[d-Camphersäure]-mono-[3-nitro-phenylester] $C_{16}H_{19}O_6N = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenol-natrium und Camphersäureanhydrid in warmem Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 667; vgl. WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Hellgelb. Beginnt bei 115° zu schmelzen (SCH.). Leicht löslich in warmem Benzol, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroläther (SCH.).

[d-Camphersäure]-mono-o-tolylester $C_{17}H_{22}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. o-Kresol, Camphersäureanhydrid und Natriumäthylat in Xylol (HILDITCH, *Soc.* **95**, 337). — Farblose Blättchen. F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{21}$: +45,2° (in Chloroform; p = 5).

[d-Camphersäure]-monothymylester $C_{20}H_{28}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymol-natrium und Camphersäureanhydrid in warmem Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 664; WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Krystallinisch (aus Petroläther). F: 89° (SCH.), 90° (W.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Petroläther (SCH.).

[d-Camphersäure]-methylester-santalylester $C_{26}H_{40}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{23}$. *B.* Man erhitzt Camphersäureanhydrid mit Sandelöl, löst das Reaktionsprodukt in Kalilauge und behandelt mit Dimethylsulfat (RIEDEL, D. R. P. 208637; *C.* **1909** I, 1442). — Hellgelbes Öl. D^{26}: 1,04. In Alkohol und Äther leicht löslich. — Gibt mit alkoh. Alkalilauge Camphersäure-β-methylester.

[d-Camphersäure]-disantalylester $C_{40}H_{60}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2\cdot C_{15}H_{23})_2$. *B.* Aus Rohsantalol (Bd. VI, S. 555) und Camphersäuredimethylester bei 150—200° (RIEDEL, D. R. P. 193960; *C.* **1908** I, 1113). — Gelbliches Öl. D^{24}: 0,9945. In Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther und Ligroin leicht löslich.

[d-Camphersäure]-mononaphthyl-(2)-ester $C_{20}H_{22}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und β-Naphthol-natrium in warmem Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 666; WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 121—122° (SCH.; W.).

Saurer [d-Camphersäure]-ester des Guajacols, [d-Camphersäure]-mono-[2-methoxy-phenylester] $C_{17}H_{22}O_5 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Guajacol-natrium in warmem Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 665; WELLCOME, D. R. P. 111207; *C.* **1900** II, 550). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 112° (SCH.; W.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton (SCH.).

Neutraler [d-Camphersäure]-ester des Guajacols, [d-Camphersäure]-bis-[2-methoxy-phenylester] $C_{24}H_{28}O_6 = (CH_3)_3C_5H_5(CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem sauren Ester (s. o.) durch Erwärmen mit PCl_5, Zusatz von Guajacol und erneutes Erwärmen (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 665). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 124° (SCH.), 126—127° (GROHMANN, *C.* **1905** I, 831). Leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig (G.) und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (SCH.) und Äther, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (G.). — Findet als „Guacamphol" pharmazeutische Verwendung (*P. C. H.* **39**, 509).

Saurer [d-Camphersäure]-ester des Isoeugenols, [d-Camphersäure]-mono-[2-methoxy-4-propenyl-phenylester] $C_{20}H_{26}O_5 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Isoeugenol in 10 Tln. Xylol mit 1 Mol.-Gew. Camphersäureanhydrid bei 1-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (HILDITCH, *Soc.* **95**, 337). — Krystallpulver (aus Petroläther + Benzol). F: 133—135°. $[\alpha]_D^{22}$: +38,6° (in Chloroform; p = 5).

Saurer [d-Camphersäure]-ester des Eugenols, [d-Camphersäure]-mono-[2-methoxy-4-allyl-phenylester] $C_{20}H_{26}O_5 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Eugenol in 10 Tln. Xylol und 1 Mol.-Gew. Camphersäureanhydrid bei 1-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (H., *Soc.* **95**, 336; vgl.

SCHRYVER, *Soc.* **75**, 666). — Farblose Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 115° (H.), 115,5° (SCH.). $[\alpha]_D^{23}$: + 32,7° (in Chloroform; p = 5) (H.).

Saurer [d-Camphersäure]-ester des Salicylaldehyds, [d-Camphersäure]-mono-[2-formyl-phenylester] $C_{17}H_{20}O_5 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd in 10 Tln. Xylol und 1 Mol.-Gew. Camphersäureanhydrid bei 1-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (H., *Soc.* **95**, 337). — Nadeln. F: 168° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{21}$: + 49° (in Chloroform; p = 5).

[d-Camphersäure]-bis-[α.α-dichlor-äthylester] $C_{14}H_{20}O_4Cl_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2\cdot CCl_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Camphersäurediäthylester (MALAGUTI, *A. ch.* [2] **70**, 360; *A.* **32**, 33). — Angenehm riechendes, bitter schmeckendes Öl. D^{14}: 1,386. Löslich in Äther und in 8 Tln. Alkohol. — Zerfällt mit alkoh. Kali in Essigsäure, Camphersäure und HCl.

Anhydrid des [d-Camphersäure]-β-methylesters $C_{22}H_{34}O_7 = [CH_3\cdot O_2C\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-β-methylester mit Phenylisocyanat auf ca. 100° im geschlossenen Rohr (HALLER, *C. r.* **115**, 21). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 62°. Löslich in Äther und Benzol, schwerer in Petroläther. $[\alpha]_D$: + 81° 27′ (nähere Bedingungen nicht angegeben).

Anhydrid des [d-Camphersäure]-α-methylesters $C_{22}H_{34}O_7 = [CH_3.O_2C\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO]_2O$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Camphersäure]-α-methylester mit Phenylisocyanat auf ca. 100° im geschlossenen Rohr (H., *C. r.* **115**, 20). — Nädelchen (aus Äther). F: 78—79°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: + 49° 20′ (nähere Bedingungen nicht angegeben).

[d-Camphersäure]-α-methylester-β-chlorid $C_{11}H_{17}O_3Cl$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(COCl) \\ | \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Camphersäure]-α-methylester mit PCl_3 oder Thionylchlorid auf dem Wasserbad (HALLER, BLANC, *C. r.* **141**, 698). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. — Zersetzt sich beim Destillieren in Camphersäureanhydrid und Methylchlorid.

[d-Camphersäure]-β-methylester-α-chlorid $C_{11}H_{17}O_3Cl$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ | \\ H_2C\text{———}CH(COCl) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Camphersäure]-β-methylester mit PCl_3 oder Thionylchlorid auf dem Wasserbad (H., BL., *C. r.* **141**, 699). — Läßt sich nicht unzersetzt destillieren.

[d-Camphersäure]-dichlorid, Camphersäurechlorid, „Camphorylchlorid" $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(COCl) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(COCl) \end{matrix} > C(CH_3)_2$ (?)[1]). *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von Camphersäure mit 2 Mol.-Gewichten PCl_5 auf 100° (MOITESSIER, *C. r.* **52**, 871; *A.* **120**, 252). Aus Camphersäureanhydrid und PCl_5 in $POCl_3$ (M.). — Durchdringend riechende gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser (M.). Kp_{10}: 140° (BREDT, *B.* **28**, 319 Anm.). — Bräunt sich beim Erhitzen und zersetzt sich gegen 200° vollständig unter Entwicklung von HCl und Sublimation von Camphersäureanhydrid (M.). Gibt mit Natriumperoxydhydrat ein sehr unbeständiges, in Alkohol und Äther lösliches Peroxyd (VANINO, THIELE, *B.* **29**, 1728). Bei der Destillation des Produktes der Einw. von NH_3 auf Camphersäurechlorid mit P_2O_5 entsteht ein gelbliches Öl von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$ („Camphoterpen") (BALLO, *A.* **197**, 326). Camphersäurechlorid liefert mit Campherhydroximsäure-anhydrid deren Camphersäurederivat (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2476) (LOWRY, *Soc.* **83**, 956).

$$\left[\begin{matrix} H_2C-C(CH_3)-CO \\ | \quad\quad C(CH_3)_2 \quad O \\ H_2C-CH\text{——}C:N\cdot O\cdot CO \end{matrix}\right]_2 C_5H_5(CH_3)_3$$

[d-Camphersäure]-β-amid, β-Campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2) \\ | \\ H_2C\text{———}CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus, wenn man eine Lösung von 25 g Camphersäureimid (Syst. No. 3202) in 80 ccm 15%iger Natronlauge $1^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und dann abkühlt; man zersetzt das Salz durch vorsichtiges

---

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Abhandlung von BREDT, *B.* **45**, 1421.

Ansäuern seiner wäßr. Lösung mit Salzsäure (NOYES, *Am.* **16**, 310, 503; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 265; RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4315). Als Nebenprodukt entsteht etwas α-Campheramidsäure (N., *Am.* **16**, 503; H., v. D.; R., SP.). Bildung aus Camphersäureanhydrid und Ammoniak s. u. bei α-Campheramidsäure. — Prismen oder Blättchen (aus Wasser). F: 182—183° (N., *Am.* **16**, 310), 180—181° (H., v. D.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und kaltem Wasser (H., v. D.). $[\alpha]_D$: +60° (in ca. 6%iger alkoh. Lösung) (H., v. D.). — Durch Destillation des Calciumsalzes mit Natronkalk erhält man das Nitril der 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-säure-(7) (Bd. II, S. 454) (BREDT, WORNAST, *A.* **328**, 346). Mit Brom und Natronlauge wird Amino-dihydro-α-campholytsäure $\begin{matrix} H_2C-C(CH_3)(NH_2) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ (Syst. No. 1884) gebildet (N., *Am.* **16**, 503). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhält man das Hydrochlorid des Camphersäure-β-isoimids (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2476) (H., v. D.).

$$\begin{matrix} H_2C-C(CH_3)-C{:}NH \\ |\quad\quad C(CH_3)_2\quad O \\ H_2C-CH\text{——}CO \end{matrix}$$

[d-Camphersäure]-β-methylamid, β-Camphermethylamidsäure $C_{11}H_{19}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot CH_3) \\ H_2C\text{————}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben α-Camphermethylamidsäure (s. u.) beim Erhitzen von 5 g Camphersäuremethylimid (Syst. No. 3202) mit 100 ccm 8%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 268). — Tafeln (aus Wasser) mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 80° entweicht. F: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich in Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther.

[d-Camphersäure]-α-amid, α-Campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C-CH(CO\cdot NH_2) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von gewöhnlichem α-Isonitrosocampher (Bd. VII, S. 584) mit rauchender Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 78) oder durch Erwärmen von 3 g des α-Isonitrosocamphers von ODDO (Bd. VII, S. 585) mit einer Mischung von 3 g H_2SO_4 und $1^1/_2$ g H_2O (ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 422). Aus Camphersäureanhydrid mit gasförmigem Ammoniak in siedendem absol. Alkohol (LAURENT, *A.* **60**, 327) oder mit konz. wäßr. Ammoniak (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1522; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 259). — *Darst.* Man schüttelt 100 g fein gepulvertes Camphersäureanhydrid mit 150 ccm wäßr. Ammoniak (D: 0,9) bis zur Lösung, kühlt rasch ab, filtriert von dem abgeschiedenen Ammoniumsalz der α-Campheramidsäure und wäscht zweimal mit 10%iger Ammoniumchloridlösung; aus dem Filtrat fällt 50%ige Natronlauge das Natriumsalz der β-Campheramidsäure; aus den beiden Salzen erhält man die freien Säuren krystallinisch durch vorsichtiges Ansäuern der wäßr. Lösungen mit Salzsäure unter kräftigem Rühren; Ausbeute 45—55% α-Säure und 20—25% β-Säure (NOYES, TAVEAU, *Am.* **32**, 287). — Zur Reinigung behandelt man die α-Campheramidsäure in methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff und zersetzt das erhaltene Hydrochlorid mit Wasser (VAN DER MEULEN, *R.* **14**, 259). — Blättchen oder Täfelchen (aus Wasser), Nadeln (aus Chloroform und wenig Aceton). F: 176—177° (H., v. D.), 174—175° (A., SCH.), 174—176° (CL., M.; O., LE.). Leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol und Wasser, sehr wenig in heißem Benzol, Chloroform und Äther (A., SCH.). $[\alpha]_D$: +45° (in ca. 6%iger alkoh. Lösung) (H., v. D.). — α-Campheramidsäure spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Bildung von Camphersäureanhydrid NH_3 ab (CL., M.). Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 150—160° wird Camphersäureimid gebildet (LAU.). Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht Camphersäure (H., v. D.). Durch trockne Destillation des Calciumsalzes mit Natronkalk erhält man das Nitril der 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-säure-(7) (Bd. II, S. 454) (BREDT, WORNAST, *A.* **328**, 346). Natriumhypobromitlösung wirkt unter Bildung von Aminolauronsäure $\begin{matrix} H_2C-C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{———}CH(NH_2) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ (Syst. No. 1884) ein (N., *Am.* **16**, 506). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhält man das Hydrochlorid des Camphersäure-α-isoimids (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2476) (H., v. D.). — $AgC_{10}H_{16}O_3N$. Krystallinisch (aus Wasser) (H., v. D.). — $Cu(C_{10}H_{16}O_3N)_2 + 4H_2O$. Verliert das Wasser bei 90—100° (H., v. D.).

$$\begin{matrix} H_2C-C(CH_3)-CO \\ |\quad\quad C(CH_3)_2\quad O \\ H_2C-CH\text{——}C{:}NH \end{matrix}$$

[d-Camphersäure]-α-methylamid, α-Camphermethylamidsäure $C_{11}H_{19}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus 5 g Camphersäureanhydrid und 6 g einer 33%igen Methylaminlösung (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1523). Neben der β-Camphermethylamidsäure (s. o.) beim Erhitzen von 5 g Camphersäuremethylimid mit 100 ccm 8%iger Natronlauge

auf dem Wasserbad (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 268). — Prismen (aus verd. Aceton). F: 225°; leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Essigester und kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin, Benzol und wasserfreiem Aceton (A., SCH.).

[d-Camphersäure]-α-dimethylamid, α-Campherdimethylamidsäure $C_{12}H_{21}O_3N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C-CH[CO\cdot N(CH_3)_2]$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Dimethylamin in Wasser (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1524). — Prismen (aus Essigester). F: 186—187°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in kaltem Alkohol und heißem Essigester, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Geht beim Aufkochen mit Wasser in Camphersäureanhydrid über.

[d-Camphersäure]-α-diäthylamid, α-Campherdiäthylamidsäure $C_{14}H_{25}O_3N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C\cdot CH[CO\cdot N(C_2H_5)_2]$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen Diäthylamin und Camphersäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 110—115° (FREYLON, *A. ch.* [8] **15**, 282, 284). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 169—170°. $[\alpha]_D^{20}$: +19,29° (in absol. Alkohol; 1,3390 g in 15,2429 g Lösung).

[d-Camphersäure]-α-[dl-sek.-butylamid], α-Campher-sek.-butylamidsäure $C_{14}H_{25}O_3N$ = H_2C——$C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C-CH[CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5]$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen inakt. 2-Amino-butan und Camphersäureanhydrid auf 110—115° (F., *A. ch.* [8] **15**, 282, 285). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 206—208°. $[\alpha]_D^{20}$: +28,80° (in absol. Alkohol; 1,3837 g in 19,6924 g Lösung). — Liefert bei der Verseifung mit 30%iger Salzsäure das optisch inaktive 2-Amino-butan zurück.

[d-Camphersäure]-α-[dl-(α-propyl-n-amyl)-amid], α-Campher-[α-propyl-n-amyl]-amidsäure $C_{18}H_{33}O_3N$ = H_2C——$C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C\cdot CH[CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)]$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen 4-Amino-octan und Camphersäureanhydrid auf 120° (F., *A. ch.* [8] **15**, 287). — Krystalle (aus Benzol). F: 177—178°. $[\alpha]_D^{20}$: +24,45° (in absol. Alkohol; 0,4927 g in 7,6032 g Lösung).

[d-Camphersäure]-α-methylester-β-amid, β-Campheramidsäure-methylester $C_{11}H_{19}O_3N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2)$ / H_2C——$CH(CO_2\cdot CH_3)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäure-α-methylester-β-chlorid und wäßr. Ammoniak, neben Camphersäureimid (HALLER, BLANC, *C. r.* **141**, 699). Beim Sättigen der Lösung von β-Campheramidsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 333). Aus salzsaurem Camphersäure-β-isoimid (Syst. No. 2476) und Methylalkohol (V. D. M.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 139° (H., B.). Sehr wenig löslich in absol. Äther (V. D. M.), schwer in Wasser, löslich in verd. Alkohol (H., B.). $[\alpha]_D^{17}$: +57° 15′ (in Alkohol) (H., B.).

[d-Camphersäure]-α-methylester-β-methylamid, β-Camphermethylamidsäure-methylester $C_{12}H_{21}O_3N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot CH_3)$ / H_2C——$CH(CO_2\cdot CH_3)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen der Lösung von wasserfreier β-Camphermethylamidsäure in 5 Tln. Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 335). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 68°. Löslich in Äther und Chloroform.

[d-Camphersäure]-β-methylester-α-amid, α-Campheramidsäure-methylester $C_{11}H_{19}O_3N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)$ / H_2C——$CH(CO\cdot NH_2)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäure-β-methylester-α-chlorid und wäßr. Ammoniak, neben Camphersäureimid (HALLER, BLANC, *C. r.* **141**, 699; vgl. NOYES, *Am.* **16**, 308). Durch Sättigen einer Lösung von Camphersäure-α-nitril (Cyanlauronsäure) in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 331). Aus salzsaurem Camphersäure-α-isoimid und Methylalkohol (V. D. M.). — Prismen (aus Benzol). F: 152° bis 153° (V. D. M.), 148° (H., B.). Sehr wenig löslich in wasserfreiem Äther (V. D. M.), schwer in Wasser, löslich in Alkohol (H., B.). $[\alpha]_D^{25}$: +23° 20′ (H., B.).

[d-Camphersäure]-β-methylester-α-methylamid, α-Camphermethylamidsäure-methylester $C_{12}H_{21}O_3N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)$ / $H_2C-CH(CO\cdot NH\cdot CH_3)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen einer Lösung von 4 g Camphersäure-α-methylisoimid in 15 g Methylalkohol (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 332). — Krystalle (aus Benzol mit Petroläther). F: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol.

[d-Camphersäure]-α-äthylester-β-amid, β-Campheramidsäure-äthylester $C_{12}H_{21}O_3N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von β-Campheramidsäure in Alkohol mit Chlorwasserstoff (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 334). Aus salzsaurem Camphersäure-β-isoimid und absol. Alkohol (V. D. M.). Aus β-Camphernitrilsäure und absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **15**, 328 Anm.). — Nadeln (aus Benzol mit Petroläther). F: 94°; leicht löslich in Alkohol und Äther (V. D. M.).

[d-Camphersäure]-diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2) \\ H_2C\text{——}CH(CO\cdot NH_2) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$ [1]. *B.* Aus Camphorylmalonsäureester (Syst. No. 2621) und NH_3 in Äther (WINZER, *A.* **257**, 306). — Prismen (aus Alkohol). F: 192—193° (W.). Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin (W.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und das Imid (W.). Beim Versetzen mit 2 At.-Gew. Brom und dann mit Kalilauge entsteht eine gegen 235° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$ [2] (ERRERA, *G.* **24** II, 349).

[d-Camphersäure]-bis-methylamid $C_{12}H_{22}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot CH_3) \\ H_2C\text{——}CH(CO\cdot NH\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäure-α-methylisoimid (Syst. No. 2476) und Methylamin (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 16). — Krystallpulver (aus Alkohol mit Äther). F: 244—247°.

[d-Camphersäure]-β-nitril, β-Camphernitrilsäure, Cyan-dihydro-α-campholytsäure $C_{10}H_{15}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CN) \\ H_2C-CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. TIEMANN, *B.* **33**, 2960. — *B.* Aus Camphersäure-β-isoimid-hydrochlorid und wäßr. Ammoniak (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 267). — Blättchen (aus Wasser). F: 109—111° (H., v. D., *R.* **14**, 267), 109—110° (RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4316). $[\alpha]_D$: + 18° 12′ (in ca. 6%iger alkoh. Lösung) (H., v. D., *R.* **14**, 267). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol 1¹-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1884) (R., SP.). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entsteht das Nitril der 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-säure-(7) (Bd. II, S. 454) (TIEMANN, *B.* **33**, 2958; vgl. auch BREDT, *A.* **328**, 338). Mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht β-Campheramidsäure-äthylester (H., v. D., *R.* **15**, 328 Anm.).

[d-Camphersäure]-α-nitril, α-Camphernitrilsäure, „Cyanlauronsäure" $C_{10}H_{15}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{———}CH(CN) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Camphersäure-α-isoimid-hydrochlorid in abgekühltes wäßr. Ammoniak (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 262). Aus α-Imino-d-campher (Bd. VII, S. 582) in Äther beim Schütteln mit H_2O_2 (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 834). Durch Behandeln des α-Isonitrosocamphers von ODDO (Bd. VII, S. 585) mit PCl_5, PCl_3 oder Acetylchlorid und nachherigen Zusatz von Wasser (ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 409). Durch 4-stdg. Erwärmen von ODDOschem α-Isonitrosocampher in Natronlauge mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade; man löst das nach 24-stdg. Stehen in der Wärme ausgeschiedene Produkt in Sodalösung und säuert mit Schwefelsäure an (O., L.). Man erwärmt gewöhnlichen α-Isonitrosocampher (Bd. VII, S. 584) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad, nimmt das Reaktionsprodukt in Sodalösung auf und säuert mit H_2SO_4 an (TIEMANN, *B.* **33**, 2956). — *Darst.* Man gibt gewöhnlichen α-Isonitrosocampher (Bd. VII, S. 584) zu PCl_5 in Lösung, behandelt die erhaltene Lösung unter Kühlung mit Wasser, löst den Niederschlag in Sodalösung und fällt mit Salzsäure (RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4313). — Prismen (aus Wasser). Rhombisch (BEHRENS, *R.* **14**, 263). F: 151—152° (H., v. D.; T.; O., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin (O., L.). $[\alpha]_D$: + 67° 30′ (in ca. 6%iger alkoh. Lösung) (H., v. D.). — Zersetzt sich nicht bei rascher Destillation, geht aber bei längerem Kochen in Camphersäureimid über (H., v. D.). Beim Kochen mit Alkohol und Natrium entsteht 3¹-Amino-1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Aminocampholsäure) (Syst. No. 1884) (H., v. D.; O., L.; R., SP.) Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entsteht das Nitril der 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-säure-(7) (Bd. II, S. 454) (TIEMANN; vgl. auch BREDT, *A.* **328**, 338). α-Camphernitrilsäure absorbiert HCl in äther. Lösung unter Bildung von salzsaurem Camphersäure-α-isoimid (Syst. No. 2476) (O., L.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Camphersäure und Camphersäureimid (Syst. No. 3202) (O., L.). Durch Sättigen der methylalkoholischen

---

[1] Zur Frage der Konstitution und Konfiguration vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Abhandlung von BREDT, *B.* **45**, 1419.

[2] Dieser Verb. kommt nach BREDT (*B.* **45**, 1421) die Konstitution $C_8H_{14}<\begin{matrix} NH\cdot CO \\ CO\cdot NH \end{matrix}$ zu.

Lösung mit Chlorwasserstoff erhält man α-Campheramidsäure-methylester (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 331). — $AgC_{10}H_{14}O_2N$. Krystallinisch (aus Wasser) (H., v. D.).

[d-Camphersäure]-β-methylester-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-methylester $C_{11}H_{17}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ H_2C \text{———} CH(CN) \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der α-Camphernitrilsäure und CH_3I durch mehrstündiges Erwärmen auf 70° im geschlossenen Rohr (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 264) oder durch 2-stdg. Kochen in wenig Äther unter Rückfluß (ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 413). Aus dem Anhydrid der α-Camphernitrilsäure und Natriummethylat (HALLER, MINGUIN, *Bl.* [3] **17**, 582). — Prismen (aus Petroläther). Rhombisch (bisphenoidisch) (M., *Bl.* [3] **27**, 682; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 736). F: 40—42° (Ho., v. D.), 41—42° (O., L.; HA., M.). Kp: 270° (O., L.). $[\alpha]_D$: +64° 17′ bis 65° 8′ (HA., M.).

[d-Camphersäure]-β-äthylester-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-äthylester $C_{12}H_{19}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C \text{———} CH(CN) \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der α-Camphernitrilsäure und Äthyljodid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 264). Neben anderen Produkten aus farblosem Benzoyl-(α-isonitroso-d-campher) (Bd. VII, S. 588) mit alkoh. Kalilauge (FORSTER, *Soc.* **83**, 528) oder alkoh. Ammoniak (F., *Soc.* **85**, 907). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 24—27° (H., v. D.). Kp_{766}: 277—278°; D^{20}: 1,0121; $[\alpha]_D^{20}$: +43,7° (F., *Soc.* **83**, 529).

Anhydrid der α-Camphernitrilsäure $C_{20}H_{28}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. $\left[\begin{matrix} H_2C-C(CH_3)\cdot CO- \\ \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH\cdot CN \end{matrix}\right]_2 O$ *B.* Man schüttelt die Lösung von 1 Tl. α-Camphernitrilsäure in 1 Mol.-Gew. Natronlauge mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid und zieht sofort mit Äther aus (ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 420). Durch Erwärmen von α-Camphernitrilsäure mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat bis ca. 100° (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **123**, 217). Entsteht neben α-Camphernitrilsäure bei der Einw. von Acetylchlorid auf den α-Isonitrosocampher von ODDO (Bd. VII, S. 585) (O., L., *G.* **26** I, 411; vgl. O., *G.* **23** I, 303). Aus gelbem α-Isonitroso-[d-campher]-anhydrid (Bd. VII, S. 586) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (FORSTER, *Soc.* **83**, 531). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 172—173° (O., L., *G.* **26** I, 421), 175—176° (H., M.), 176° (F.). Sehr leicht löslich in Chloroform, mäßig in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Eisessig (O., L., *G.* **26** I, 421). $[\alpha]_D$: +54,79° (H., M.); $[\alpha]_D^{20}$: +54,3° (0,2951 g in 25 ccm Chloroform) (F., *Soc.* **83**, 531). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge α-Camphernitrilsäure (O., L., *G.* **26** I, 421).

[d-Camphersäure]-α-amid-β-nitril, α-Campheramidsäure-nitril, β-Camphernitrilsäure-amid $C_{10}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} H_2C—C(CH_3)(CN) \\ H_2C\cdot CH(CO\cdot NH_2) \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt β-Camphernitrilsäure mit PCl_5 auf dem Wasserbade und gießt dann in gekühlte konz. Ammoniaklösung (TIEMANN, *B.* **33**, 2962). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 194—196°. — Bei der Einw. von Natriumhypobromit entsteht Aminolauronsäurenitril (Syst. No. 1884) und in geringer Menge eine Verbindung $C_{19}H_{32}ON_4$, eine Säure $C_{10}H_{18}O_3N_2$ und ein Produkt, das bei der Destillation eine basische Verbindung $C_{17}H_{27}N_3$ (Prismen; F: 132—133°) liefert.

Verbindung $C_{19}H_{32}ON_4$. *B.* Bei der Einw. von Brom und Alkali auf β-Camphernitrilsäure-amid neben anderen Produkten (T., *B.* **33**, 2962). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 293°. Unlöslich in verdünnter, löslich in konz. Salzsäure.

Säure $C_{10}H_{18}O_3N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(NH\cdot CO_2H) \\ H_2C \text{——} CH(CO\cdot NH_2) \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$ (?). *B.* Bei der Einw. von Brom und Alkali auf das Amid der β-Camphernitrilsäure neben anderen Produkten (T., *B.* **33**, 2961). — Federförmig gruppierte Nadeln (aus Wasser). F: 173° (Zers.). Löst sich in verd. Mineralsäuren. — Gibt bei der trocknen Destillation unter Abgabe von CO_2 und NH_3 das Lactam der Aminodihydrocampholytsäure (Syst. No. 3180). Beim Lösen der Säure in konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure wird β-Campholytsäure (S. 56) gebildet.

[d-Camphersäure]-β-amid-α-nitril, β-Campheramidsäure-nitril, α-Camphernitrilsäure-amid $C_{10}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2) \\ H_2C \text{———} CH(CN) \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$. *B.* Analog dem β-Camphernitrilsäure-amid aus α-Camphernitrilsäure (TIEMANN, *B.* **33**, 2964). — F: 130—131°. — Bei der Behandlung mit Alkalien bildet sich eine bei 280° schmelzende Base $C_{10}H_{16}ON_2$, bei längerer Einw. von Brom und Alkali auf dem Wasserbade entsteht u. a. eine Säure $C_{10}H_{18}O_3N_2$.

Säure $C_{10}H_{18}O_3N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2) \\ H_2C—CH(NH\cdot CO_2H) \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$ (?). *B.* Bei der Einw. von Brom und Alkali auf das Amid der α-Camphernitrilsäure neben anderen Produkten (T., *B.* **33**, 2964). — Nadeln (aus Essigester). Krystallisiert mit $^1/_2H_2O$ und schmilzt bei 105° unter

Abgabe des Wassers. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 199—200° unter Zersetzung. — Bei der trocknen Destillation der Säure entsteht das Lactam der Aminolauronsäure (Syst. No. 3180).

Substitutionsprodukte der d-Camphersäure[1].

3-Chlor-[d-camphersäure]-dichlorid, w-Chlor-[d-camphersäure]-dichlorid $C_{10}H_{13}O_2Cl_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(COCl) \\ H_2C\text{——}CCl(COCl) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Bei 17-stdg. Kochen von 1 Tl. d-Camphersäure mit ca. $4^1/_2$ Tln. PCl_5 (MARSH, GARDNER, *Soc.* **69**, 81). — Krystallinisch. F: ca. 28°. Kp_{11}: 145—148°. — Beim Kochen mit Wasser wird zunächst Chlorcamphersäure-anhydrid (Syst. No. 2476), dann Camphansäure (Syst. No. 2619) gebildet.

2¹-Chlor-d-camphersäure, π-Chlor-d-camphersäure $C_{10}H_{15}O_4Cl = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)\cdot CH_2Cl$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Camphersäureanhydrid-π-sulfonsäurechlorid (Syst. No. 2632). Man erhitzt das rohe Anhydrid $^1/_2$ Stde. mit Salpetersäure (D: 1,4) und etwas Essigsäure, verdunstet und krystallisiert den Rückstand aus verd. Essigsäure um (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **71**, 15). — Prismen oder farnkrautähnliche Gebilde (aus Wasser). Sintert, rasch erhitzt, bei ca. 200° und ist bei 205° unter Zersetzung völlig geschmolzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Chloroform, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Methylalkohol und Aceton.

3-Brom-d-camphersäure, w-Brom-d-camphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{——}CBr(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **79**, 1284. — *B.* Bei 3—4 Minuten langem Erwärmen des w-Bromcamphersäure-anhydrids (Syst. No. 2476) mit wenig Salpetersäure (D: 1,42) auf 100°; man verdünnt mit Wasser und entzieht dem Niederschlag durch Chloroform das unveränderte Anhydrid (K., *Soc.* **69**, 63). — Tafeln und Prismen (aus Äther + Chloroform). F: 195—196° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol (K.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Soda in HBr und Camphansäure (Syst. No. 2619) (K.). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid (Syst. No. 2476) (K.).

2¹-Brom-d-camphersäure, π-Brom-d-camphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Man erhitzt am Kühler 40 g α.π-Dibrom-campher (Bd. VII, S. 127) mit 300 g Salpetersäure (D: 1,42) und 90 g Wasser zum Kochen, gibt 20 bis 30 ccm Eisessig hinzu und kocht 3—$3^1/_2$ Stdn. lang (KIPPING, *Soc.* **69**, 308, 924). Durch Kochen von π-Brom-α-nitro-campher (Bd. VII, S. 132) mit Salpetersäure (D: 1,5) (L., K., *Soc.* **69**, 314; K., *Soc.* **69**, 926). Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Camphersäureanhydrid-π-sulfonsäurebromid (Syst. No. 2632); es liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,42) die Säure (LAPWORTH, K., *Soc.* **71**, 12). — Prismen (aus Aceton). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 216—217° unter Aufschäumen und Bildung des Anhydrids; praktisch unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in warmem Chloroform, ziemlich schwer in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig; $[\alpha]_D^{??}$: +40,8° (in absol. Alkohol; c = 4,12) (K., *Soc.* **69**, 926). — Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure führt zu d-Camphersäure (K., *Soc.* **69**, 929). Mit Chlor und PCl_5 entsteht w-Chlor-π-brom-camphersäure-anhydrid (K., *Soc.* **75**, 135), mit Brom und Phosphor w.π-Dibrom-camphersäureanhydrid (K., *Soc.* **75**, 130). Durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen der Lösung in konz. Kalilauge auf dem Wasserbad wird π-Oxy-camphersäure (Syst. No. 1132) gebildet (K., *Soc.* **69**, 938). 1-stdg. Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Na_2CO_3 in verd. wäßr. Lösung führt zu „trans"-π-Camphansäure (Syst. No. 2619) (K., *Soc.* **69**, 930). Durch ca. 2-stdg. Erhitzen mit Chinolin auf ca. 170° entsteht „cis"-π-Camphansäure (K., *Soc.* **69**, 943). Durch kurzes Kochen mit Acetylchlorid erhält man das Anhydrid (Syst. No. 2476) (K., *Soc.* **69**, 927).

Dimethylester $C_{12}H_{19}O_4Br = (CH_3)_2(CH_2Br)C_5H_5(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der π-Brom-camphersäure (KIPPING, *Soc.* **69**, 927). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 114—115°. Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt. Praktisch unlöslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem Petroläther, leicht in kaltem Chloroform, Äther und Methylalkohol. — Kaltes konz. Ammoniak erzeugt „trans"-π-Camphansäure-amid.

---

[1]) Bezifferung der Camphersäure s. S. 745.

5 oder 1¹-Brom-d-camphersäure, „β-Brom-d-camphersäure" $C_{10}H_{15}O_4Br$ = $\begin{array}{l}BrHC\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\H_2C\text{——}CH(CO_2H)\end{array}\!\!>\!C(CH_3)_2$ oder $\begin{array}{l}H_2C\cdot C(CH_2Br)(CO_2H)\\H_2C\text{———}CH(CO_2H)\end{array}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Bromcampher (Bd. VII, S. 123) oder α.β-Dibrom-campher (Bd. VII, S. 126) durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1467). — Krystallinisches Pulver. Erweicht bei ca. 205°. F: 208—210° (Gasentwicklung). $[\alpha]_D^{18}$: +39,3° (in Alkohol; c = 5). In HNO_3 leichter löslich als in Wasser.

Monomethylester $C_{11}H_{17}O_4Br = C_8H_{13}Br(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der „β-Bromcamphersäure" und Methylalkohol mit HCl (A., L., *Soc.* **81**, 1468). — Krystallinisch (aus verd. Methylalkohol). F: 140°. $[\alpha]_D^{16}$: +53,6° (in Aceton; c = 4,79).

x-Brom-[d-camphersäure]-dichlorid $C_{10}H_{13}O_2Cl_2Br = C_8H_{13}Br(COCl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Camphersäurechlorid mit 1 Mol.-Gew. Brom (BREDT, *B.* **28**, 319 Anm.). — Kp_{15}: 175°; Kp_{13}: 170—171°.

3-Chlor-2¹-brom-d-camphersäure, w-Chlor-π-brom-d-camphersäure $C_{10}H_{14}O_4ClBr$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\H_2C\text{——}CCl(CO_2H)\end{array}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Erwärmen des Anhydrids (Syst. No. 2476) mit konz. Salpetersäure (KIPPING, *Soc.* **75**, 138). — Prismen (aus Wasser oder Äther + Chloroform). F: ca. 197°.

3.2¹-Dibrom-d-camphersäure, w.π-Dibrom-d-camphersäure $C_{10}H_{14}O_4Br_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\H_2C\text{——}CBr(CO_2H)\end{array}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Erwärmen des Anhydrids (Syst. No. 2476) mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (KIPPING, *Soc.* **75**, 133). — Mikroskopische vierseitige Tafeln (aus Äther). F: 210° (Zers.). Fast unlöslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aceton und Methylalkohol. — Aus der frisch bereiteten Lösung der Säure in Soda wird durch Mineralsäuren die Säure unverändert, nach Erhitzen der Lösung zum Kochen dagegen π-Brom-camphansäure gefällt.

β) ***Linksdrehende 1.2.2-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), l-Camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\H_2C\text{——}CH(CO_2H)\end{array}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von l-Borneol (ASCHAN, *Acta Societatis Scientiarum Fennicae* **21**, No. 5, S. 49, 151) oder von l-Campher (CHAUTARD, *J.* **1863**, 556) mit konz. Salpetersäure. Aus dl-Camphersäure durch Spaltung mittels Cinchonidins (BECKMANN, *B.* **42**, 487). — *Darst.* Man erhitzt 40 g l-Borneol 50 Stdn. gelinde mit 500 g Salpetersäure (D: 1,42), löst die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle in 10 %iger Natronlauge, äthert aus, fällt die alkal. Lösung mit Salzsäure und reinigt die Säure durch Überführung in ihr Anhydrid mit Acetylchlorid und Hydrolyse des Anhydrids mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 151). — Krystalle (aus Wasser). F: 187° (A., *A.* **316**, 210; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 151). D: 1,190 (WALDEN, *B.* **29**, 1701). 1000 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 10° 6,07 Tle., bei 20° 6,95 Tle., bei 30° 7,98 Tle., bei 40° 9,64 Tle., bei 50° 12,40 Tle., bei 60° 16,42 Tle., bei 70° 21,94 Tle., bei 80° 31,30 Tle. Säure (JUNGFLEISCH, *C. r.* **110**, 791). So gut wie unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Eisessig, leicht in Äther, absol. Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 151). $[\alpha]^{17}$: −49,5° (in absol. Alkohol; p = 9,833) (A., *A.* **316**, 210; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 151). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1242,26 Cal. (LUGININ, *C. r.* **107**, 625). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2,28\times10^{-5}$ (WALDEN, *B.* **29**, 1701). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $0,70\times10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 252). — Geht beim Erhitzen in ihr Anhydrid (Syst. No. 2476) über; lagert sich bei 6-stdg. Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure auf 180° im geschlossenen Rohr zum Teil in d-Isocamphersäure um (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 152).

γ) ***Inakt. 1.2.2-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), dl-Camphersäure***, früher auch als „Paracamphersäure" bezeichnet, $C_{10}H_{16}O_4$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\H_2C\text{——}CH(CO_2H)\end{array}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus inaktiver 5-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (aus „α-Campholacton") (S. 28) durch Behandlung mit KCN und HCN in wenig Wasser und Verseifung des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 146; **89**, 799). Man erhitzt inaktive Dehydrocamphersäure (S. 779) mit HBr-Eisessig im geschlossenen Rohr auf 120—125° und reduziert die gebildete Bromcamphersäure mit Zinkstaub und Eisessig; das erhaltene Gemisch von dl-Camphersäure

mit dl-Isocamphersäure behandelt man mit Acetylchlorid, wodurch nur die Camphersäure in ihr Anhydrid übergeht; man entfernt die unveränderte Isocamphersäure durch Sodalösung und regeneriert die dl-Camphersäure aus ihrem Anhydrid durch siedende Natronlauge (KOMPPA, *B.* **36**, 4334; *A.* **370**, 225, 227). Aus dl-Campher mit Salpetersäure (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* **12**, 1756; vgl. CHAUTARD, *C. r.* **56**, 698; *A.* **127**, 121; HALLER, *C. r.* **105**, 67). Beim Vermischen gleicher Mengen d- und l-Camphersäure in konz. alkoh. Lösung (CH.; HA.; ASCHAN, *A.* **316**, 210; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 50, 153). — Prismen (aus alkoholhaltigem oder essigsäurehaltigem Wasser). Monoklin (WALDEN, *B.* **29**, 1700). F: 202° (AR., T.), 202—203° (ASCHAN, *A.* **316**, 210; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 50), 205° (HA.), 208° (DEBIERNE, *C. r.* **128**, 1112). D: 1,228 (WALDEN, *B.* **29**, 1700). Schwerer löslich als die aktiven Formen; sehr wenig löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Äther (CH.). Neigt zur Bildung übersättigter wäßr. Lösungen; 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 19° 0,239 g Säure (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 154). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1252,26 Cal. (LUGININ, *C. r.* **107**, 626). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2,29 \times 10^{-5}$ (WA.). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $0,72 \times 10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 252). — Durch Umkrystallisieren des Cinchoninsalzes läßt sich aus der inakt. Camphersäure d-Camphersäure gewinnen (DEB.); Spaltung in die aktiven Komponenten mittels Cinchonidins: BECKMANN, *B.* **42**, 487. dl-Camphersäure geht beim Erhitzen für sich oder durch Einw. von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in ihr Anhydrid (Syst. No. 2476) über (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 154). — Bariumsalz. Prismatische Nadeln, löslich in ca. 10 Tln. Wasser (CH.).

dl-Camphersäure-dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2\cdot CH_3) \end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Camphersäure in wäßr. oder alkoh. Lösung mit Alkali und Dimethylsulfat bei 60° (RIEDEL, D. R. P. 196152; *C.* **1908 I**, 1504). — Öl. Kp_{20}: 145—147°. D^{22}: 1,075. Riecht schwächer als der [d-Camphersäure]-dimethylester.

dl-Camphersäure-β-äthylester, dl-Camphersäure-al-äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C\text{———}CH(CO_2H) \end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Man kocht den Diäthylester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge, bis das Reaktionsprodukt wasserlöslich geworden ist (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 157). — Blätter (aus Eisessig mit Wasser). F: 95—96°.

dl-Camphersäure-α-äthylester, dl-Camphersäure-o-äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{—}CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei 2-stdg. Kochen von 10 g dl-Camphersäure mit 20 g absol. Alkohol und 5 g konz. Schwefelsäure (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 156; vgl. CHAUTARD, *C. r.* **56**, 699; *A.* **127**, 123). — Quadratische Prismen (aus Petroläther). F: 69—70° (A.). Etwas löslich in heißem Wasser, löslich in organischen Mitteln (A.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von dl-Camphersäure-anhydrid und dl-Camphersäure-diäthylester (CH.; A.).

dl-Camphersäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem α-Monoäthylester bei 2-stdg. Kochen von 10 g dl-Camphersäure mit 20 g absol. Alkohol und 5 g konz. Schwefelsäure (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 156). Neben dl-Camphersäure-anhydrid beim Erhitzen des α-Monoäthylesters (CHAUTARD, *C. r.* **56**, 699; *A.* **127**, 123). — Kp: 270—275°; D^{15}: 1,03 (CH.).

dl-Camphersäure-β-amid, inakt. β-Campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_3N = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2) \\ H_2C\text{———}CH(CO_2H) \end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Man führt dl-Camphersäure-anhydrid mit alkoh. Ammoniak in das Imid über und behandelt dieses mit heißer Natriumhydroxydlösung (NOYES, PATTERSON, *Am.* **27**, 431). — Nadeln (aus der Lösung in Salzsäure mit Wasser). F: 178°.

dl-Camphersäure-α-amid, inakt. α-Campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_3N = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{—}CH(CO\cdot NH_2) \end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von 36 g dl-Camphersäure-anhydrid in 75 ccm Alkohol (NOYES, WARREN, *Am.* **28**, 485). — F: 198°. — Wird aus der Lösung in konz. Salzsäure durch Wasser gefällt.

2¹-Chlor-dl-camphersäure, π-Chlor-dl-camphersäure $C_{10}H_{15}O_4Cl = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{array}\!\!>C(CH_3)\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Oxydation von π-Chlor-dl-campher (Bd. VII,

S. 136) mit Salpetersäure (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 967). — Mikroskopische Krystalle (aus Äther + Chloroform), flache Tafeln oder Prismen (aus konz. Salpetersäure). F: 194—195°. Fast unlöslich in kaltem Chloroform, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Methylalkohol, Eisessig, Äther.

2¹-Brom-dl-camphersäure, π-Brom-dl-camphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\ H_2C\text{——}CH(CO_2H)\end{matrix}\Big\rangle C(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Durch 6—8-stdg. Kochen von π-Brom-dl-campher (Bd. VII, S. 136) mit mäßig konz. Salpetersäure (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 969). — Farblose, durchsichtige, mikroskopische Krystalle (aus Essigester + Chloroform). Sintert, rasch erhitzt, bei ca. 197° und schmilzt bei ca. 203—204° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in kaltem Äther und Methylalkohol, sehr wenig in Benzol, fast unlöslich in kaltem Chloroform.

b) ***1.2.2-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Isocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\ H_2C\text{——}CH(CO_2H)\end{matrix}\Big\rangle C(CH_3)_2$.

α) ***Rechtsdrehende 1.2.2-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), d-Isocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\ H_2C\text{——}CH(CO_2H)\end{matrix}\Big\rangle C(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Camphersäure durch partielle Umlagerung beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr (JUNGFLEISCH, *C. r.* **110**, 792), besser durch 14-stdg. Erhitzen von 5 g l-Camphersäure mit 30 ccm Eisessig und 30 ccm Salzsäure (D: 1,2) auf 170—180° (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 164). — Dimorph, krystallisiert aus heißem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser in Blättchen, die sich nach einiger Zeit in oktaedrische Krystalle verwandeln (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 165). F: 171—172° (ASCHAN, *A.* **316**, 211; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 165). D: 1,243 (WALDEN, *B.* **29**, 1701). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,356 Tle. Säure; sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig; $[\alpha]_D^{20}$: +48,6° (in absol. Alkohol; p = 9,8841) (A., *A.* **316**, 211; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 165). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,74\times10^{-5}$ (W.). — Verwandelt sich beim Erhitzen vollständig in [l-Camphersäure]-anhydrid; lagert sich beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure auf 180° im geschlossenen Rohr etwa zur Hälfte in l-Camphersäure um (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 166).

β) ***Linksdrehende 1.2.2-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), l-Isocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\ H_2C\text{——}CH(CO_2H)\end{matrix}\Big\rangle C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht aus d-Camphersäure durch partielle Umlagerung beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2153), in geringer Menge beim Kochen mit Chinolin (ASCHAN, *A.* **316**, 221; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 111, 149), in größerer Menge (bis zu ca. 50%) durch 4—5-stdg. Erhitzen von 15 g d-Camphersäure mit 45 ccm Eisessig und 45 ccm Salzsäure (D: 1,2) im Druckrohr auf ca. 180° (ASCHAN, *B.* **27**, 2005; *A.* **316**, 219; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 157); auch beim Erhitzen von d-Camphersäure im Druckrohr mit kaltgesättigter Salzsäure auf 140° oder mit Jodwasserstoffsäure auf 150—160° (WREDEN, *A.* **163**, 328), sowie mit Wasser allein auf höhere Temperatur (JUNGFLEISCH, *Bl.* [2] **19**, 290, 530) erhält man ein Gemisch von d-Camphersäure mit l-Isocamphersäure (FRIEDEL, *C. r.* **108**, 978), das früher Mesocamphersäure genannt wurde (WR.). Neben d-Camphersäure entsteht l-Isocamphersäure auch bei der Zersetzung von Camphersäurechlorid (aus d-Camphersäure + PCl_5) durch Wasser (MARSH, *Chem. N.* **60**, 307). Aus [l-Isocamphersäure]-α-anilid (Syst. No. 1618), das durch Umlagerung von [d-Camphersäure]-α-anilid erhältlich ist, durch Verseifung mit roter rauchender Salpetersäure (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 343). Bei der Reduktion von w-Chlor-[d-camphersäure]-anhydrid oder w-Brom-[d-camphersäure]-anhydrid mit Zinkstaub und Eisessig (ASCHAN, *B.* **27**, 2006; *A.* **316**, 228; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 195, 216). — *Darst.* Man trägt je 10 g Camphersäurechlorid (aus d-Camphersäure + PCl_5) allmählich in das 20-fache Gewicht Wasser von ca. 80° und filtriert unmittelbar darauf; beim Erkalten krystallisiert „rohe l-Isocamphersäure", welche man mit Acetylchlorid behandelt; nach dem Verdunsten des Acetylchlorids zieht man den Rückstand mit kalter Sodalösung aus, filtriert vom Camphersäureanhydrid und fällt aus dem Filtrat die l-Isocamphersäure durch Ansäuern (WALKER, WOOD, *Soc.* **77**, 386). — l-Isocamphersäure ist dimorph und krystallisiert aus heißem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser zunächst in labilen Blättchen, die beim Umrühren wieder verschwinden; an ihrer Stelle treten dann oktaedrische Krystalle auf (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 159). Tetragonal (trapezoedrisch ?) (FRIEDEL, *C. r.* **108**, 979; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 735). Schmilzt bei 172,5° (FRI.; WALKER, WO.), 171—172°, vorher erweichend (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 52, 158). D: 1,243 (WALDEN, *B.* **29**, 1701). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,337 Tle., 100 Tle. absol. Alkohol bei 20° 47,5 Tle. Säure; ist in organischen Mitteln mit Ausnahme

von Eisessig im allgemeinen schwerer löslich als d-Camphersäure (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 159). $[\alpha]_D^{14}$: —47,1° (in absol. Alkohol; p = 10,061) (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 160). $[\alpha]_r^{15}$: —48,9° (in absol. Alkohol; p = 10,0022), —51,7° (in 99%iger Essigsäure; p = 9,9055); $[\alpha]_r^{15,5}$: —52,4° (in Aceton; p = 12,789); $[\alpha]_r^{16}$: 52,9° (in Essigester; p = 9,979); $[\alpha]_r^{17}$: —48,4° (in Methylalkohol; p = 9,916) (ASCHAN, *A.* **316**, 211; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 159). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,6\times10^{-5}$ (WALKER, WO.), $1,74\times10^{-5}$ (WALDEN). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: 0.59×10^{-6} (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 252). — l-Isocamphersäure geht bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt vollständig, bei 2-stdg. Erhitzen mit 3 Tln. Chinolin bis fast zum Sieden zum größeren Teil in [d-Camphersäure]-anhydrid über und lagert sich bei 20-stdg. Erhitzen mit 6 Tln. eines Gemisches gleicher Teile Eisessig und Salzsäure (D: 1,2) auf 180° im geschlossenen Rohr ungefähr zur Hälfte in d-Camphersäure um (ASCHAN, *A.* **316**, 220; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 161).

Verbindung mit Chloroform $2C_{10}H_{16}O_4+CHCl_3$. Krystalle (aus Äther + Chloroform) (JUNGFLEISCH, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 735). Rhombisch (bisphenoidisch) (WYROUBOW, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 735).

[l-Isocamphersäure]-β-äthylester, [l-Isocamphersäure]-al-äthylester $C_{12}H_{20}O_4$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C\text{———}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch 24-stdg. Stehenlassen, dann $^3/_4$-stdg. Kochen mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (WALKER, WOOD, *Soc.* **77**, 388; vgl. FRIEDEL, *C. r.* **113**, 831). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 176°; D^{16}: 1,092; $[\alpha]_D$: —22,9° (in 10%iger alkoh. Lösung) (WA., WO.). — Die niedrigstsiedende Fraktion des Öles, welches bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes entsteht, ist rechtsdrehend, und zwar annähernd ebenso stark wie die entsprechende, aus d-Camphersäure-d-äthylester erhältliche Fraktion (WA., WO.).

[l-Isocamphersäure]-α-äthylester, [l-Isocamphersäure]-o-äthylester $C_{12}H_{20}O_4$ = $\begin{matrix} H_2C\text{—}C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{—}CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FRIEDEL, *C. r.* **113**, 831) oder mit Alkohol und Schwefelsäure (WALKER, WOOD, *Soc.* **77**, 387). — Oktaedrische Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). Rhombisch (F.). F: 75° (F.), 73,5° (WA., WO.). Kp_{18-20}: 195—197°; D: 1,1156 (F.). $[\alpha]_D$: —49° 31′ (überschmolzen) (F.), —46,28° (in 10%iger absol.-alkoh. Lösung) (WA., WO.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,5\times10^{-6}$ (WA., WO.). — Leicht verseifbar (F.).

[l-Isocamphersäure]-diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und Äthyljodid (FRIEDEL, *C. r.* **113**, 831). Durch 5-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes mit Äthylbromid und absol. Alkohol auf 100° im geschlossenen Gefäß (WALKER, WOOD, *Soc.* **77**, 388). — Kp_{25-28}: 165°; D: 1,0473 (F.). $[\alpha]_D$: —48° 32′ (F.), —49,8° (WA., WO.); $[\alpha]_D^{16}$: —50,4° (in 10%iger absol.-alkoh. Lösung) (WA., WO.).

γ) ***Inakt. 1.2.2-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), dl-Isocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus je 2 g d- und l-Isocamphersäure in je 5 g absol. Alkohol (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 168; vgl. JUNGFLEISCH, *C. r.* **110**, 792). Durch partielle Umlagerung der dl-Camphersäure beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 167). Neben dl-Camphersäure durch Reduktion der aus Dehydro-[dl-camphersäure] (S. 779) durch HBr-Eisessig bei 120—125° erhältlichen Bromcamphersäure mit Zinkstaub und Eisessig; man trennt das Gemisch durch Behandlung mit Acetylchlorid, wodurch die Camphersäure anhydrisiert wird, während die unveränderte Isocamphersäure dem in Äther gelösten Gemisch durch Sodalösung entzogen werden kann (KOMPPA, *A.* **370**, 225, 229). — Prismen (aus Eisessig oder Alkohol mit Wasser). F: 191° (A., *B.* **27**, 2003; *A.* **316**, 211; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 168), 189—190° (korr.) (K.). D: 1,249 (WALDEN, *B.* **29**, 1701). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,203 Tle. Säure (A., *A.* **316**, 211; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 168); ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser, fast unlöslich in heißem Benzol, unlöslich in Petroläther (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 168). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,74\times10^{-5}$ (W.). — Geht beim Erhitzen in dl-Camphersäure-anhydrid über; lagert sich bei 12-stdg. Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure auf 180° im geschlossenen Rohr etwa zur Hälfte in dl-Camphersäure um (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 168).

7. ***1.3.3-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot CH(CO_2H) \\ H_2C\text{———}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt 1.3.3-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 1132) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zuerst

auf 130° und dann auf 140—145° und behandelt das jodhaltige sirupöse Reaktionsprodukt in verd. Sodalösung mit Natriumamalgam (PERKIN, THORPE, *Soc.* **89**, 790). — Fast farbloser Sirup, der langsam krystallisiert. Destilliert bei 285—295° unter Umwandlung in das Anhydrid (Syst. No. 2476). — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$.

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit $CH_3\cdot OH + H_2SO_4$ (P., TH., *Soc.* **89**, 791). — Öl. Kp_{13}: 145°.

8. ***1.1.4-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), Isofenchocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CH_2\\ HO_2C\cdot HC\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$. CO_2H zu CO_2H in cis-Stellung; vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910]: SANDELIN, *A.* **396**, 285.

a) Linksdrehende Isofenchocamphersäure. *B.* Aus linksdrehendem Isofenchon (Bd. VII, S. 100) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung bei ca. 70° (WALLACH, VIRCK, *C.* **1908** I, 2167; *A.* **362**, 196). Aus linksdrehendem Isofenchylalkohol (Bd. VI, S. 92) mit der berechneten Menge $KMnO_4$ (W., V., *A.* **362**, 197). — Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei 158—159° (oberhalb 140° sinternd); sehr viel leichter löslich in heißem Wasser als in kaltem Wasser, sehr leicht in Äther, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin; $[\alpha]_D^{11}$: —12,75° (in Äther; p = 2,603%) (W., V., *A.* **362**, 197). — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$ (W., V., *C.* **1908** I, 2167; *A.* **362**, 197).

b) Rechtsdrehende Isofenchocamphersäure. *B.* Aus rechtsdrehendem Isofenchon (Bd. VII, S. 101) mit $KMnO_4$ (W., V., *C.* **1908** I, 2167; *A.* **362**, 200). — Nädelchen (aus Wasser). F: 158—159°. $[\alpha]_D^{13}$: +12,32° (in Äther; p = 15,98). — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$.

c) Inaktive Isofenchocamphersäure. *B.* Durch Vermischung der beiden aktiven Isofenchocamphersäuren (W., V., *A.* **362**, 200). — F: 174—175°.

9. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2)-[α-propionsäure]-(4)*** $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH-CO_2H\\ CH-CH(CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Neben α-Pinonsäure bei der Oxydation von inaktivem Pinocamphon (Bd. VII, S. 95) mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung oder mit CrO_3 in Eisessiglösung (WALLACH, ENGELBRECHT, *A.* **346**, 238). — Krystalle (aus Wasser). F: 186° bis 187°. — Läßt sich durch Acetylchlorid bei Gegenwart von Chloroform in ein Anhydrid überführen. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$.

10. ***1-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-[α-propionsäure]-(2), Homotanacetogendicarbonsäure*** (von SEMMLER, *B.* **36**, 4368, „Homotanacetondicarbonsäure" genannt) $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C\!<\!\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2\\ CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$. Diastereoisomere Formen, welche nach der Strukturformel möglich erscheinen, sind nicht bekannt; die geometrische Konfiguration der unter a—c aufgeführten Isomeren ist die gleiche.

a) Linksdrehende Homotanacetogendicarbonsäure. *B.* Durch Oxydation von Benzylidentanaceton (Bd. VII, S. 407) mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung oder Acetonlösung (SEMMLER, *B.* **36**, 4368; vgl. WALLACH, *A.* **275**, 180). — Krystalldrusen (aus Wasser). F: 146—147°; linksdrehend (S., *B.* **40**, 5021). — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$ (S., *B.* **36**, 4369).

b) Rechtsdrehende Homotanacetogendicarbonsäure. *B.* Aus Benzal-β-dihydroumbellulon (Bd. VII, S. 407) oder Oxymethylen-β-dihydroumbellulon (Bd. VII, S. 591) mit $KMnO_4$ in Aceton + Wasser (SEMMLER, *B.* **40**, 5021). — Krystalldrusen (aus Wasser). F: 146—147°. α_D: +2° 30′ (in ca. 20%iger methylalkoholischer Lösung; l = 10 cm).

c) Inaktive Homotanacetogendicarbonsäure. *B.* Durch Vereinigung der beiden aktiven Formen in heißem Wasser (SEMMLER, *B.* **40**, 5022). — Nadeln (aus Wasser). F: 179°.

11. ***Camphencamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$ [1]). Existiert in 2 optischaktiven enantiostereomeren Formen und der zugehörigen dl-Form.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat LIPP (*B.* **47**, 875; vgl. ASCHAN, *A.* **375**, 336; HINTIKKA, *B.* **47**, 512) gezeigt, daß der Camphencamphersäure die Konstitution einer Cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) $\begin{matrix}HO_2C\cdot(CH_3)_2C\cdot HC\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$ zukommt.

a) ***Linksdrehende Camphencamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch Schütteln von l-Camphen mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur (WALLACH, GUTMANN, *A.* **357**, 81; vgl. *A.* **375**, 345 Anm.). — Nädelchen oder Blättchen. F: 142°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwerer in Äther und Chloroform, sehr wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{18}$: —1,166° (in Alkohol; p = 20,85). — Gibt, in Chloroform suspendiert, mit Acetylchlorid ein sirupöses Anhydrid.

Diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Man setzt die freie Säure mit PCl_5 um und behandelt das Chlorid in äther. Lösung mit NH_3 (WAL., G., *A.* **357**, 81). — Nadeln (aus Wasser). F: 197°.

b) ***Rechtsdrehende Camphencamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$. *B.* Aus d-Camphen mit wäßr. $KMnO_4$ (WAL., G., *A.* **357**, 84). — F: 141—142°.

c) ***Inakt. Camphencamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch Schütteln von dl-Camphen mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (WAGNER, Ж. **28**, 68; *Bl.* [3] **16**, 1835; MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 148). — Pyramiden (aus Wasser). F: 137,5° (M., Z.). Löslich in ca. 150 Tln. kaltem, leichter in heißem Wasser; praktisch unlöslich in kaltem Petroläther und CS_2, löslich in heißem Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (W.). — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$. Krystallinisch. Etwas löslich in Wasser (W.).

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{14}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der inaktiven Camphencamphersäure mit $CH_3\cdot OH + HCl$ (WAGNER, Ж. **28**, 69; *Bl.* [3] **16**, 1835). — Flüssig. $Kp_{19,5}$: 154° bis 155°. D_0^{23}: 1,0655.

Diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = C_8H_{14}(CO\cdot NH_2)_2$. Schuppen (aus Wasser). F: 222° (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 48).

Dinitril $C_{10}H_{14}N_2 = C_8H_{14}(CN)_2$. *B.* Aus dem Diamid durch trockne Destillation (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 49). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 173—175°.

12. ***Pseudocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Schmelzen von Camphersäure mit Ätznatron (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 39). — Sechsseitige Blättchen (aus Wasser). F: 119—120°. Leicht löslich in heißem Wasser, Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. — Permanganat wird in Sodalösung nur in der Wärme langsam entfärbt. Gibt im Gegensatz zur Camphersäure mit Schwefelsäure keine Sulfonsäure. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid (Syst. No. 2476). — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$. Weißer, schwer löslicher Niederschlag.

13. ***Pinophansäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$ [1]. *B.* Aus Ketopinsäure $C_{10}H_{14}O_3$ (Syst. No. 1285) beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung oder beim Schmelzen mit Natron (GILLES, RENWICK, *P. Ch. S.* No. 176; *C.* **1897** I, 816). — F: 203°. Unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Äther. Addiert kein Brom. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$.

14. ***Dicarbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Camphenglykol (Bd. VI, S. 755) mit Salpetersäure (D: 1,48) (MILOBENDSKI, Ж. **31**, 679; **39**, 1400; *C.* **1908** I, 1180). — Krystalle (aus Wasser). F: 191,5—192,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Destillation kein Anhydrid. Reagiert in der Kälte nicht mit Acetylchlorid.

7. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_4$.

1. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3), Homocamphersäure,*** früher als „Oxycamphocarbonsäure" bezeichnet, $C_{11}H_{18}O_4$ =

$HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$
H_2C —— CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. Bekannt in einer rechtsdrehenden und der sterisch zugehörigen inaktiven Form.

a) ***Rechtsdrehende Homocamphersäure*** $C_{11}H_{18}O_4$ =

$HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$
H_2C —— CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Kochen von α-Cyan-campher mit Kalilauge (HALLER, Thèse [Nancy 1879], S. 29; BREDT, v. ROSENBERG, *A.* **289**, 4). Durch

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat KOMPPA (*B.* **44**, 1541) für Pinophansäure die Konstitution einer Homoapocamphersäure

H_2C —— $CH(CO_2H)$
H_2C—$CH(CH_2\cdot CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$ festgestellt.

Erhitzen von Cyancampholsäure (S. 767) mit 30%iger Kalilauge (HALLER, *C. r.* **122**, 448; vgl. MINGUIN, *C. r.* **112**, 51). Der Diäthylester entsteht bei 24-stdg. Erhitzen von 5 g Camphocarbonsäureäthylester mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol; man verseift ihn mit überschüssiger wäßr. Kalilauge (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **110**, 410). — *Darst.* Man erhitzt 20 g α-Cyan-campher mit 40 g Kaliumhydroxyd in 120 ccm Wasser ca. 40 Stdn. auf dem Wasserbad, verdünnt, säuert an und reinigt durch Krystallisation aus siedendem Nitrobenzol (LAPWORTH, *Soc.* **77**, 1062). — Nadeln (aus Nitrobenzol), undeutliche Krystalle (aus Wasser). F: 234° (korr.) (H., *C. r.* **109**, 112; **122**, 448; BR., v. R.; LA.). Sublimiert in Nadeln (H., *C. r.* **109**, 112). Beträchtlich löslich in siedendem Nitrobenzol (L.), löslich in Alkohol, weniger in Äther, fast unlöslich in Wasser (H., *C. r.* **122**, 448). $[\alpha]_D$: +60,40° (Lösungsmittel nicht angegeben) (H., *C. r.* **122**, 448). — Bei der trocknen Destillation des Bleisalzes (H., Thèse; *Revue scientifique* **1887**, 491) oder des Calciumsalzes (BR., v. R.) entsteht d-Campher. Durch Bromierung der Homocamphersäure in Gegenwart von PBr_5, darauf folgende Behandlung mit Alkohol, Diäthylanilin und alkoh. Kalilauge und Zersetzung des entstandenen Kaliumsalzes mit Säure wird ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ vom Schmelzpunkt 146° erhalten (LA.). Durch Bromierung des Dichlorids der Säure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und dann mit Ameisensäure wird α-Brom-homocamphersäure (S. 767) erhalten (LA.; vgl. ROCHUSSEN, Dissertat. [Bonn 1897], S. 18). Homocamphersäure wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° nicht verändert (BR., v. R.); dagegen geht sie durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Anhydrid über, welches bei der Destillation unter normalem Druck Campher liefert (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 780). — Zum Nachweis der Homocamphersäure eignet sich das Dianilid (Syst. No. 1618) (LA.). — $Na_2C_{11}H_{16}O_4$ (bei 100°). Tafeln (aus Alkohol) (H., Thèse). — $K_2C_{11}H_{16}O_4$ (bei 100°). Wachsartige Masse (aus Alkohol); etwas löslich in absol. Alkohol (H., Thèse). — $CuC_{11}H_{16}O_4$ (bei 115°). Grüner, pulveriger Niederschlag; wird bei 115° blau (H., Thèse). — $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$. Schwer löslich in Wasser (BR., v. R.). — $CaC_{11}H_{16}O_4 + 6H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Kleine Prismen; in kaltem Wasser löslicher als in heißem (H., Thèse; vgl. BR., SEARS, *A.* **299**, 161 Anm.). — $BaC_{11}H_{16}O_4 + 6H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in heißem, unlöslich in Alkohol (H., Thèse). — $ZnC_{11}H_{16}O_4$ (bei 110°). Nadeln. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heißem, unlöslich in Alkohol (H., Thèse). — $PbC_{11}H_{16}O_4$ (bei 110°). Amorpher, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (H., Thèse).

Monoäthylester vom Schmelzpunkt 77—78° $C_{13}H_{22}O_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Homocamphersäure-diäthylester oder aus Cyancampholsäure-äthylester mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (HALLER, *C. r.* **109**, 114). — Krystalle (aus Alkohol). F: 77—78° (H.). $[\alpha]_D$: +51,1° (Lösungsmittel nicht angegeben) (H., MINGUIN, *C. r.* **110**, 411).

Monoäthylester vom Schmelzpunkt 44—45° $C_{13}H_{22}O_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Homocamphersäure mit Alkohol und HCl (HALLER, *C. r.* **109**, 113). — F: 44—45°.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_8H_{14}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt (neben dem Monoäthylester vom Schmelzpunkt 44—45°) bei der Veresterung der Homocamphersäure mit Alkohol + HCl (HALLER, *C. r.* **109**, 113). Durch Erhitzen von Cyancampholsäure-äthylester mit alkoh. Salzsäure (H., MINGUIN, *C. r.* **110**, 411). Weitere Bildung s. im Artikel Homocamphersäure. — Kp_{20}: 205—210°; $[\alpha]_D$: +50,6° (Lösungsmittel nicht angegeben) (H., M.). — Liefert bei partieller Verseifung durch 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge den Monoäthylester vom Schmelzpunkt 77—78° (H.).

Monobenzylester $C_{18}H_{24}O_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Dibenzylester durch 24-stdg. Erhitzen von 10 g Camphocarbonsäureäthylester mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in ca. 20 ccm Benzylalkohol im geschlossenen Rohr (MINGUIN, *A. ch.* [7] **2**, 274). — Zähes Öl. Siedet unter 20 mm Druck bei 250—275°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. $[\alpha]_D$: +52,02° (0,76 g in 10 ccm Alkohol).

Dibenzylester $C_{25}H_{30}O_4 = C_8H_{14}(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Zähes Öl. Siedet unter 10 mm Druck bei 260—290° (MINGUIN, *A. ch.* [7] **2**, 273). Löslich in organischen Mitteln. $[\alpha]_D$: +35,5° (1,97 g in 20 ccm Alkohol).

Monoamid, Homocampheramidsäure $C_{11}H_{19}O_3N$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Cyan-campher oder von Cyancampholsäure mit alkoh. Kali (MINGUIN, *A. ch.* [6] **30**, 530; [7] **2**, 401). Durch

Erhitzen von α-Cyan-campher mit 40%iger wäßr. Natronlauge (LAPWORTH, *Soc.* **77**, 1061). — Prismen (aus Alkohol). F: 209—210° (Zers.) (L.). Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther, leichter in Äther, ziemlich leicht in Wasser und Essigester, leicht in Alkohol (L.). $[\alpha]_D$: + 63,5° (0,918 g in 10 ccm Alkohol) (M.).

Mononitril, Cyancampholsäure $C_{11}H_{17}O_2N$ = $\begin{matrix} NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} \!>\! C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 10 Minuten langes Erwärmen von α-Cyan-campher mit alkoh. Kali (MINGUIN, *A. ch.* [6] **30**, 522; [7] **2**, 394). Durch Erhitzen von α-Campholid (Syst. No. 2460) mit Kaliumcyanid auf 230—240° (HALLER, *C. r.* **122**, 297, 446). — Krystalle (aus verdunstendem Äther). F: 164° (M.). Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Äther, Alkohol, Toluol (M.). $[\alpha]_D$: + 64,41° (1,95 g in 20 ccm Alkohol) (M.). — $NaC_{11}H_{16}O_2N + 1^1/_2H_2O$. Krystallinisch (aus Wasser). $[\alpha]_D$: + 52,47° (1,62 g in 10 ccm Alkohol) (M.). — $Cu(C_{11}H_{16}O_2N)_2 + H_2O$. Grün, krystallinisch, wird gegen 110° blau; unlöslich in siedendem Wasser, etwas löslich in verd. Alkohol (M.). — $Ba(C_{11}H_{16}O_2N)_2 + 6H_2O$. Nadeln. $[\alpha]_D$: + 67,4° (0,9695 g in 10 ccm Wasser) (M.). — $Pb(C_{11}H_{16}O_2N)_2$. Weißes Pulver (M.).

Cyancampholsäure-methylester $C_{12}H_{19}O_2N = NC\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4,5 g α-Cyan-campher mit einer Lösung von 0,1—0,2 g Natrium in ca. 20 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (HALLER, *C. r.* **109**, 69). — Krystalle (aus Äther). F: 76—77° (H.). — Liefert bei der Einw. von Organomagnesiumverbindungen in Äther bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit eiskalter 20%iger Schwefelsäure Acylcampholsäuremethylester $\begin{matrix} R\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} \!>\! C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H., WEIMANN, *C. r.* **144**, 297).

Cyancampholsäure-äthylester $C_{13}H_{21}O_2N = NC\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 4,5 g α-Cyan-campher mit einer Lösung von 0,1—0,2 g Natrium in ca. 20 ccm absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (HALLER, *C. r.* **109**, 69). — Krystalle (aus Äther). F: 57—58°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, löslich in Alkohol und Äther; $[\alpha]_D$: + 57,70° (1 Gramm-Mol. in 1 Liter Alkohol) (H., *C. r.* **109**, 69). — Beim Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge entsteht Homocamphersäure (H., *C. r.* **109**, 113), mit alkoh. Salzsäure Homocamphersäure-diäthylester (H., *C. r.* **109**, 113; H., MINGUIN, *C. r.* **110**, 411).

Cyancampholsäure-propylester $C_{14}H_{23}O_2N = NC\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester aus α-Cyan-campher mit Propylalkohol und etwas Natriumpropylat (HALLER, *C. r.* **109**, 70). — Flüssig, erstarrt nicht bei —20°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

Cyancampholsäure-phenylester $C_{17}H_{21}O_2N = NC\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 10 g α-Cyan-campher mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 15 g Phenol auf 200—220° im geschlossenen Rohr (MINGUIN, *C. r.* **112**, 101; *A. ch.* [6] **30**, 518; [7] **2**, 390). — Zähes Öl. Kp_{40}: 265—270°. $[\alpha]_D$: + 26,66° (0,7 g in 10 ccm Alkohol).

Cyancampholsäure-benzylester $C_{18}H_{23}O_2N = NC\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 10 g α-Cyan-campher mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 25 ccm Benzylalkohol auf 200° (MINGUIN, *C. r.* **112**, 51; *A. ch.* [6] **30**, 515; [7] **2**, 386). — Tafeln (aus Toluol). F: 70—71°. Destillierbar. Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol. $[\alpha]_D$: + 43,8° (2,15 g in 10 ccm Toluol).

Cyancampholsäure-β-naphthylester $C_{21}H_{23}O_2N = NC\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man löst 0,5 g Natrium in 10 g β-Naphthol und erhitzt das Produkt mit 10 g α-Cyan-campher 24 Stdn. auf 200° (MINGUIN, *C. r.* **112**, 101; *A. ch.* [6] **30**, 520; [7] **2**, 392). — Kleine Krystalle (aus Äther). F: 117°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Toluol. $[\alpha]_D$: + 17,1° (1,6 g in 10 ccm Toluol).

Cyancampholsäure-anhydrid $C_{22}H_{32}O_3N_2 = [NC\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO]_2O$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einw. von Phenylisocyanat auf Cyancampholsäure bei 100° (MINGUIN, *A. ch.* [6] **30**, 528; [7] **2**, 399). — Krystalle (aus Alkohol).

1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-bromessigsäure-(3) (?), α-Bromhomocamphersäure $C_{11}H_{17}O_4Br$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot CHBr\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} \!>\! C(CH_3)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Man erhitzt 10 g Homocamphersäure mit 20 g PCl_5 1 Stde. auf dem Wasserbade; nach dem Abkühlen fügt man 3,5 ccm Brom hinzu und erwärmt während 6 Stdn. allmählich auf 100°, dann erhitzt man nach nochmaligem Zufügen von Brom (1 ccm) noch 1 Stde. und vermischt darauf mit Eis. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Behandeln mit konz. Ameisensäure krystallinisch (LAPWORTH, *Soc.* **77**, 1065). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther), sechsseitige Blättchen (aus Essigester). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 181—182°. Leicht löslich

in Benzol und Chloroform, Alkohol, Aceton, Essigester. — Bildet kein Anhydrid. Durch Eindampfen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes und Behandeln des Rückstandes mit HCl entsteht Homocamphansäure (Syst. No. 2619). Der Diäthylester wird durch Einw. von Diäthylanilin in Homocamphansäureester, durch Chinolin bei 210° in den Ester der Dehydrohomocamphersäure (S. 780) übergeführt.

b) ***Inakt. Homocamphersäure*** $C_{11}H_{18}O_4 = \frac{HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2}{H_2C\text{——}CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.
B. Man erhitzt Campholid mit KCN im geschlossenen Rohr auf 230—240° und verseift die gebildete inaktive Cyancampholsäure mit siedender 30%iger Kalilauge (KOMPPA, *B.* **41**, 4472). — Federartige Gebilde (aus heißem Wasser). F: 231—232° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. — Dampft man das Gemisch mit $Ca(OH)_2$ und Wasser zur Trockne und unterwirft es der trocknen Destillation, so erhält man dl-Campher. — $CaC_{11}H_{16}O_4 + 5H_2O$. Krystallinisch.

2. ***Dicarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_4 = C_9H_{16}(CO_2H)_2$. Über eine bei der Oxydation von Carbofenchonon entstehende Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ s. bei Carbofenchonon, Bd. VII, S. 595.

8. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{20}O_4$.

1. ***1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(4), p-Menthan-dicarbonsäure-(1.8)*** $C_{12}H_{20}O_4$ =
$HO_2C\cdot(CH_3)C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form, „cis"-p-Menthan-dicarbonsäure-(1.8). *B.* Durch Behandeln des aus Dipenten-bishydrochlorid (Bd. V, S. 50) und Magnesium in Gegenwart von Äther entstehenden Gemisches von Organomagnesiumverbindungen mit CO_2, neben dem trans-Isomeren und anderen Produkten (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **145**, 255; *Bl.* [4] **3**, 143). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 192° (Hg-Bad). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid über.

b) Niedrigerschmelzende Form, „trans"-p-Menthan-dicarbonsäure-(1.8). *B.* s. bei a). — Krystalle (aus Wasser). F: 174—175° (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **145**, 255; *Bl.* [4] **3**, 143).

2. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(3),*** („Hydrocampherylessigsäure") $C_{12}H_{20}O_4$ =
$\frac{HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2}{H_2C\text{——}CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von „Hydrocampherylmalonsäure" (Syst. No. 1005) (WINZER, *A.* **257**, 303). — Blättchen (aus Wasser). F: 143° bis 144° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-propionsäure]-(3), Methylhomocamphersäure*** $C_{12}H_{20}O_4$ = $\frac{HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot HC\cdot C(CH_3)_2}{H_2C\text{——}CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.
Existiert in 2 diastereoisomeren Formen.

a) Höherschmelzende Form, „α-Methylhomocamphersäure". *B.* Aus 3-Methyl-3-cyan-campher durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **118**, 691). — F: 178—180°; $[\alpha]_D$: +26,31° (in Alkohol) (MINGUIN, *C. r.* **137**, 1068). — $Ag_2C_{12}H_{18}O_4$ (H., M.).

b) Niedrigerschmelzende Form, „β-Methylhomocamphersäure". *B.* Durch Verseifen des „β-Methylcamphocarbonsäuremethylesters" (Syst. No. 1285) mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 200°, neben Methylcampher (MINGUIN, *C. r.* **137**, 1068). — F: 143°. $[\alpha]_D$: +38,14° (in Alkohol).

9. 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-buttersäure]-(3), „β-Äthylhomocamphersäure" $C_{13}H_{22}O_4$ = $\frac{HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot HC\cdot C(CH_3)_2}{H_2C\text{——}CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

B. Durch Verseifen von Äthylcamphocarbonsäuremethylester (Syst. No. 1285) mit alkoh. Kalilauge, neben α-Äthyl-campher (Bd. VII, S. 142) (MINGUIN, *C. r.* **138**, 578). — Krystallisiert gut (aus Äther). F: 135—140°. $[\alpha]_D$: +39,65° (in Alkohol).

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuches [1. I. 1910]: LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* **117**, 743.

10. Dicarbonsäure $C_{17}H_{30}O_4 = C_{15}H_{28}(CO_2H)_2$. *B.* Aus Chaulmoograsäure (S. 80) in wäßr.-alkal. Lösung mit $KMnO_4$ (4—5 Atome O) (POWER, GORNALL, *Soc.* **85**, 860). — $Ag_2C_{17}H_{28}O_4$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_{15}H_{28}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 26—27° (POWER, GORNALL, *Soc.* **85**, 860).

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_6H_6O_4$.

1. *Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)* $C_6H_6O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Dimethylester entsteht bei 2-stdg. Kochen von 2 g 1.2-Dibrom-cis-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (S. 725) mit 4 g KI und 20 ccm absol. Alkohol; man verseift mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **65**, 974). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 178° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — $AgC_6H_5O_4$. Nadeln. — $Ag_2C_6H_4O_4$. Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Dimethylester $C_8H_{10}O_4 = C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Krystalle (aus Ligroin). F: 44—46°; schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin (PERKIN, *Soc.* **65**, 974).

2. *2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)* $C_6H_6O_4 = CH_3\cdot C\langle\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ C\cdot CO_2H \end{matrix}$ [1]. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 20 g Bromisodehydracetsäureäthylester (Syst. No. 2619) mit 40 g KOH und 100 g Wasser (FEIST, *B.* **26**, 759; *A.* **345**, 74)[1]. Entsteht auch, wenn man die aus Bromisodehydracetsäureäthylester und Kalilauge erhältliche Methylcyclopropendicarbonsäure in ihr Dibromid überführt und dieses mit Natriumamalgam reduziert (FEIST, *B.* **26**, 762). — Krystalle (aus Wasser). F: 200°; sublimiert in Nadeln; zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Gasentwicklung; schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2, Ligroin und kaltem Benzol, leicht in heißem Wasser, Äther, warmem Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton (F., *B.* **26**, 759). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $5,815\times10^{-4}$ (MIOLATI, *B.* **26**, 760). — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Brom auf 100° 1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 727) (FEIST, *B.* **26**, 761). Bromwasser erzeugt in der Kälte 1-Brom-3-methyl-cyclopropanol-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (von FEIST, *B.* **26**, 762, als α-Brom-β-oxal-buttersäure beschrieben, vgl. Bd. III, S. 801). — $CaC_6H_4O_4 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser (F., *B.* **26**, 760). — $BaC_6H_4O_4$. Krusten. Leicht löslich (F., *B.* **26**, 760).

Dimethylester $C_8H_{10}O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht analog dem Diäthylester. — Nadeln. F: 30°; Kp_{20}: 122° (JONES, *Soc.* **87**, 1062, 1064).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure (5 : 1) auf dem Wasserbade (JONES, *Soc.* **87**, 1064). — Krystalle. F: 38°. Kp_{15}: 135°. Leicht löslich in Petroläther, Chloroform und Äther.

2. Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2) $C_7H_8O_4 = H_2C\langle\begin{matrix} CH_2\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.*

Der Dimethylester entsteht, wenn man auf cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) Brom und Phosphor einwirken läßt, das Reaktionsprodukt mit Methylalkohol behandelt und den so

---

[1]) Wie nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von GOSS, INGOLD, THORPE (*Soc.* **123**, 327, 339; **127**, 462) festgestellt wurde, sind die beiden von FEIST (*B.* **26**, 751) als symmetrische Methyltrimethylendicarbonsäure $CH_3\cdot CH\langle\begin{matrix} C\cdot CO_2H \\ C\cdot CO_2H \end{matrix}$ und als asymmetrische Methyltrimethylendicarbonsäure $CH_3\cdot C\langle\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ C\cdot CO_2H \end{matrix}$ beschriebenen Säuren identisch und nach der Formel $CH_3\cdot C\langle\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ C\cdot CO_2H \end{matrix}$ konstituiert.

erhaltenen rohen 1.2-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester mit überschüssigem KI und Alkohol kocht; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Kali (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 983). Man löst 1,2 g Natrium in 16 ccm absol. Alkohol, fügt 200 ccm absol. Äther und 9,6 g $a.a'$-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester hinzu, läßt 15 Stdn. in der Kälte stehen und erhitzt dann 2 Stdn. zum Sieden; den entstandenen Diäthylester der Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2) verseift man durch Kochen mit alkoh. Kali (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 660). — Nadeln (aus Wasser). F: 178° (H., P.; W.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, mäßig in Äther, schwer in Benzol, CS_2, Ligroin und kaltem Wasser (H., P.; W.). — Destilliert, rasch erhitzt, unzersetzt (H., P.). Beim Erhitzen mit festem Kali entsteht Adipinsäure (W.). Addiert Brom unter Rückbildung von 1.2-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzpunkt 183—184° (W.). — $AgC_7H_7O_4$ (über H_2SO_4). Beim Fällen der wäßr. Lösung der Säure mit $AgNO_3$ (W.). Prismen und Nadeln. — $Ag_2C_7H_6O_4$. Aus dem neutralen Natriumsalz und $AgNO_3$ (W.). Niederschlag.

3. Dicarbonsäuren $C_8H_{10}O_4$.

1. ***Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^1-Tetrahydrophthalsäure***

$C_8H_{10}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Anhydrid der Δ^1-Tetrahydrophthalsäure (Syst. No. 2477) entsteht beim langsamen Destillieren von Hydropyromellitsäure (Syst. No. 1023) oder Isohydropyromellitsäure (Syst. No. 1023) (BAEYER, *A.* **166**, 346; **258**, 206). Das Anhydrid entsteht ferner bei 1-stdg. Erhitzen von Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (s. u.) auf 220° bis 230°; beim Lösen in heißem Wasser geht das Anhydrid in die Δ^1-Tetrahydrophthalsäure über (B., *A.* **258**, 203). — Monoklin. Scheidet sich aus Wasser beim langsamen Verdunsten teils in wasserfreien Blättchen, teils in großen, 1 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen aus, die an der Luft schnell verwittern (B., *A.* **258**, 204). Die wasserhaltigen Krystalle gehören dem monoklinen System an (GROTH, *A.* **258**, 204; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 630). Erwärmt man die wasserhaltigen Krystalle oder die noch feuchten wasserfreien Blättchen auf dem Wasserbade, so schmelzen sie unter Bildung des Anhydrids der Δ^1-Tetrahydrophthalsäure; trocknet man dagegen die Säure im Vakuum oder durch gelindes Erwärmen, so schmilzt sie erst bei 120° unter sofortiger Wasserabspaltung (B., *A.* **258**, 204). Δ^1-Tetrahydrophthalsäure ist in Wasser sehr leicht löslich (B., *A.* **166**, 347; **258**, 204). — Δ^1-Tetrahydrophthalsäure wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Adipinsäure oxydiert (B., *A.* **258**, 207). Bei der Reduktion der Δ^1-Tetrahydrophthalsäure mit Natriumamalgam in der Wärme entsteht ein Gemisch von cis- und trans-Hexahydrophthalsäure (B., *A.* **258**, 168, 218). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) auf 230° wurde trans-Hexahydrophthalsäure erhalten (B., *A.* **166**, 350; **258**, 219). Δ^1-Tetrahydrophthalsäure liefert in wäßr. Lösung mit Brom 2-Brom-1-oxy-hexahydrophthalsäure (Syst. No. 1132) (B., *A.* **166**, 353). Geht beim Erhitzen mit Ätzkali in die Δ^2-Tetrahydrophthalsäure über (B., *A.* **258**, 209). — Der Dimethylester ist ölig (B., *A.* **258**, 209). — $Ag_2C_8H_8O_4$. Etwas löslich in Wasser (KÜSTER, *H.* **55**, 523). — $BaC_8H_8O_4 + H_2O$ (B., *A.* **166**, 350). Blättchen (aus Wasser). Löslichkeit in kaltem Wasser 1 : 271, in heißem Wasser 1 : 485 (K., *H.* **55**, 519). — $PbC_8H_8O_4$ (bei 120°). Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Essigsäure (B., *A.* **166**, 348, 350).

Monoamid $C_8H_{11}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_8\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt Δ^1-Tetrahydrophthalsäureimid (Syst. No. 3203) mit wäßr. Ammoniak (KÜSTER, *H.* **55**, 522). — Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. oder äther. Lösung des Δ^1-Tetrahydrophthalsäureanhydrids; man löst es in Wasser oder verd. Salzsäure und dampft ein (K., *H.* **55**, 519, 520, 522). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 120° und ist bei 170° unter Übergang in das Δ^1-Tetrahydrophthalsäureimid völlig geschmolzen. Leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol. — $NH_4C_8H_{10}O_3N$. Nadeln. Zersetzungspunkt: 145°. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***Cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^2-Tetrahydrophthalsäure***

$C_8H_{10}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH : C\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen von 2 g Δ^2-Tetrahydrophthalsäure-monobutylamid (S. 771) mit 20 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 10) auf 120—130° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 503). Durch starkes Erhitzen der Δ^1-Tetrahydrophthalsäure (s. o.) mit Ätzkali (BAEYER, *A.* **258**, 209). Neben trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure bei der Reduktion von $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (S. 782) (vgl. B., *A.* **269**, 153) in Sodalösung mit Natriumamalgam (B., ASTIÉ, *A.* **258**, 198, 199; B., *A.* **269**, 195). Entsteht neben der trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure, wenn man 5 g Phthalsäureanhydrid und 10 g krystallisierter Soda in 35 ccm Wasser löst und mit 150 g 3%igem Natriumamalgam 3 Stdn. kocht; man säuert mit Salzsäure schwach an, läßt über Nacht stehen und fällt die filtrierte Lösung durch verd. Schwefelsäure; das gefällte und getrocknete Säuregemisch läßt man 1—2 Tage mit

3,5 Tln. Acetylchlorid stehen, wobei die Δ^4-Tetrahydrophthalsäure unverändert bleibt und nicht gelöst wird, die Δ^2-Tetrahydrophthalsäure in ihr Anhydrid übergeführt wird und als solches in Lösung geht. Man filtriert die Δ^4-Tetrahydrophthalsäure ab. Das Filtrat wird bei gelinder Wärme eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst und die äther. Lösung zur Entfernung etwa vorhandener Dihydrophthalsäuren mit Pottaschelösung geschüttelt. Man filtriert dann die äther. Lösung, destilliert den Äther ab und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. Die erhaltene Säure löst man zur Entfernung einer leichter löslichen Säure in dem gleichen Gewicht Wasser unter Zusatz einer möglichst geringen Menge Natronlauge und fällt fraktioniert durch sehr verd. Schwefelsäure; die ersten Fraktionen bestehen aus reiner Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (BAEYER, *A.* **258**, 199). — Prismen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 215° (B., *A.* **258**, 200), 217° (C., S.). 1 Tl. löst sich bei 10° in 114 Tln. Wasser (B., *A.* **258**, 200). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 881,3 Cal., bei konstantem Druck: 881,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 539). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $7,4 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *A.* **269**, 163), $7,6 \times 10^{-5}$ (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 208). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $0,32 \times 10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 247). — Δ^2-Tetrahydrophthalsäure geht bei 220° in das Anhydrid der Δ^1-Tetrahydrophthalsäure (Syst. No. 2477) über (B., *A.* **258**, 202, 203). Löst sich in Acetylchlorid in der Kälte langsam, beim Erwärmen leicht unter Bildung des Anhydrids der Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (Syst. No. 2477) (B., *A.* **258**, 202). Entfärbt sofort alkal. Permanganatlösung unter Bildung von Oxalsäure und Bernsteinsäure (B., *A.* **258**, 201). Wird von Natriumamalgam bei Siedehitze sehr langsam angegriffen (B., *A.* **258**, 161).

Monobutylamid $C_{12}H_{19}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_8 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen des Oxims der Sedanonsäure (Syst. No. 1285) mit konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 503). — Blättchen (aus verd. Alkohol), die nach mehrstündigem Stehen in Prismen übergehen. F: 171°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, weniger in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. — Wird durch verd. Schwefelsäure in schwefelsaures Butylamin und Δ^2-Tetrahydrophthalsäure zerlegt.

3. ***Cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^3-Tetrahydrophthalsäure***

$C_8H_{10}O_4 = \begin{matrix} HC{:}CH \cdot CH \cdot CO_2H \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. cis-Form. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Phthalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in Sodalösung in der Wärme (ABATI, DE BERNARDINIS, *G.* **36 II**, 824). — Nicht in freiem Zustande isoliert. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,81 \times 10^{-4}$ (ABATI, *G.* **36** II, 835, 850).

4. ***Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^4-Tetrahydrophthalsäure***

$C_8H_{10}O_4 = \begin{matrix} HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***cis-Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure (Syst. No. 2477) entsteht aus dem Anhydrid der trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (Syst. No. 2477) durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 210—220° (BAEYER, *A.* **258**, 212; *A.* **269**, 203). Das Anhydrid entsteht auch aus 1 Tl. trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (s. u.) durch $^1/_4$-stdg. Kochen mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (B., *A.* **269**, 203). cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure entsteht neben Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (S. 770) und trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure bei der Reduktion von $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (S. 782) in Sodalösung mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade im Kohlendioxydstrom (B., *A.* **269**, 195). cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure entsteht beim Behandeln einer mit Soda neutralisierten Lösung von $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure (S. 781) mit Natriumamalgam im CO_2-Strom unter Eiskühlung (B., *A.* **269**, 202). — Prismen (aus Wasser). F: 174°; 1 Tl. löst sich bei 6° in 108,1 Tln. Wasser (B., *A.* **269**, 203). — Gibt beim Aufkochen mit Natronlauge ein Gemisch der Δ^2-Tetrahydrophthalsäure mit der trans-Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (B., *A.* **258**, 213; **269**, 203). Geht beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure über (B., *A.* **269**, 203).

b) ***trans-Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$.

α) ***Inakt. Form*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben Δ^2-Tetrahydrophthalsäure bei der Reduktion von Phthalsäure oder besser $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (S. 782) (vgl. BAEYER, *A.* **269**, 153) in Sodalösung mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* **258**, 199, 211); vgl. auch den Artikel Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (S. 770). — Blättchen (aus Wasser). F: 215—218° (B., *A.* **258**, 211), 216° (ABATI, DE HORATIIS, *G.* **39** I, 556). 1 Tl. löst sich bei 6° in 690 Tln. Wasser (B., *A.* **269**, 203). Läßt sich mit Hilfe von Chinin in ihre optisch aktiven Komponenten spalten (A., DE H., *G.* **39** I, 555). — Entfärbt sofort alkal.

$KMnO_4$-Lösung (B., *A.* **259**, 211). Liefert mit Acetylchlorid erst beim längeren Kochen das Anhydrid der trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (Syst. No. 2477) (B., *A.* **259**, 211). Der Dimethylester schmilzt bei 39—40° und liefert ein bei 116—117° schmelzendes Dibromid (B., *A.* **258**, 211).

β) ***Rechtsdrehende Form*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Spaltung der inakt. trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (S. 771) mit Hilfe von Chinin (ABATI, DE HORATIIS, *G.* **39 I**, 558). — Weißes Pulver. Erweicht bei 160° und schmilzt gegen 165°. $[\alpha]_D^{25}$: + 115,2° (Bedingungen nicht näher angegeben).

γ) ***Linksdrehende Form*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Spaltung der inakt. trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure mit Hilfe von Chinin (A., DE H., *G.* **39 I**, 558). — Weißes Pulver. F: ca. 167°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: —97,4° (Bedingungen nicht näher angegeben).

5. ***Derivat einer Cyclohexen-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

x.x-Dibrom-cyclohexen-(x)-dicarbonsäure-(1.2), Dibromtetrahydrophthalsäure $C_8H_8O_4Br_2 = C_6H_6Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (S. 782) (vgl. BAEYER, *A.* **269**, 153) und Brom in der Kälte und im Dunkeln (BAEYER, ASTIÉ, *A.* **258**, 194). — F: 185° (B., A.). — Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht wieder $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (B., A.).

6. ***Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CO_2H)\\CH_2\cdot C(CO_2H)\end{matrix}>CH$. *B.* Durch Reduktion von Isophthalsäure in Sodalösung mit 3,5%igem Natriumamalgam bei 45° unter Einleiten von Kohlendioxyd, neben der cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure (s. u.); man trennt die Säuren in Form ihrer Calciumsalze (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 301). — Krystallinisches Pulver. F: 168°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther, löslich in Ameisensäure. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Bernsteinsäure. Geht durch Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure in die Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure (s. u.) über. Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid der Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure (Syst. No. 2477). Mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure erhält man 2-Brom-hexahydroisophthalsäure (S. 733), mit Brom 1.2-Dibrom-hexahydroisophthalsäure. — $Ag_2C_8H_8O_4$. Schwer löslich. — $CaC_8H_8O_4 + 2^1/_2H_2O$ (lufttrocken). Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

7. ***Cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = H_2C<\begin{matrix}CH:C(CO_2H)\\CH_2\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus 1-Brom-trans-hexahydroisophthalsäure (S. 733) beim Kochen mit Kalilauge (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **87**, 851). Aus der Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure (s. o.) beim kurzen Kochen mit Kalilauge (D: 1,25) oder beim 1-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure + 1 Tl. Wasser) auf 175—180° (PE., PICKLES, *Soc.* **87**, 306). Aus cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure (s. u.) beim Kochen mit Kalilauge (PE., PI.). — Krystalle (aus Wasser). F: 243—244°; destilliert unzersetzt; schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in siedender Ameisensäure (PE., PI.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder HNO_3 Isophthalsäure (PE., PI.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Produkt, das bei der Destillation das Anhydrid der Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure (Syst. No. 2477) liefert (PE., PI.). Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure gibt mit konz. Bromwasserstoffsäure bei 100—125° eine (nicht rein erhaltene) Bromhexahydroisophthalsäure, mit Brom 1.6-Dibrom-hexahydroisophthalsäure (S. 733) (PE., PI.). — Bariumsalz. Nadeln (PE., PI.).

8. ***Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.3), Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = HC<\begin{matrix}CH\cdot CH(CO_2H)\\CH_2\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}>CH_2$.

a) ***cis-Form*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von Isophthalsäure in Sodalösung mit 3,5%igem Natriumamalgam bei 45° unter Einleiten von CO_2, neben Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure (s. o.); man trennt die Säuren in Form ihrer Calciumsalze (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 301, 310). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Geht beim Kochen mit Kalilauge in die Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure (s. o.) über. Gibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Produkt, das bei der Destillation unter vermindertem Druck das Anhydrid der Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure (Syst. No. 2477) liefert. Mit Brom entsteht 4.5-Dibrom-cis-hexahydroisophthalsäure (S. 733). — Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser.

b) ***trans-Form*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* Aus der cis-$\Delta^4$-Tetrahydroisophthalsäure beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 175° (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 312). —

Krystallinische Krusten. F: 225—227°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt mit Bromdampf 4.5-Dibrom-trans-hexahydroisophthalsäure (S. 733).

9. ***Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.4), Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = HO_2C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus den beiden 1-Oxy-hexahydroterephthalsäuren vom Schmelzpunkt 228—230° und 168—170° (Syst. No. 1132) durch Destillation im Vakuum (PERKIN, *Soc.* **85**, 437). Aus cis-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) oder aus trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) beim Kochen mit Natronlauge oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° (BAEYER, *A.* **251**, 308, 309). Bei der Reduktion von $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (S. 785) mit Natriumamalgam in der Wärme (B., *A.* **245**, 159; **251**, 273). Man kocht je 10 g Terephthalsäuredimethylester mit 25 g Natronlauge (D: 1,22) und 75 g Wasser, verjagt nach der Verseifung den Methylalkohol und trägt 400 g Natriumamalgam in Portionen von je 50 g in die kochende Lösung ein; nach 3—4-stdg. Kochen neutralisiert man die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure, filtriert, fällt das Filtrat durch Salzsäure, führt die freie Säure mit Methylalkohol und HCl in den Ester über, behandelt zur Entfernung von p-Toluylsäureester mit Wasserdampf und verseift zuletzt (B., *B.* **19**, 1805; *A.* **245**, 159). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° und sublimiert (B., *A.* **245**, 161). 1 Tl. löst sich in 4066 Tln. kalten Wassers (B., *A.* **251**, 307). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 882,5 Cal., bei konstantem Druck: 882,8 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 5). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $5,0\times10^{-5}$ (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 209). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $2,8\times10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 247). — Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte Oxalsäure (B., HERB, *A.* **258**, 45). Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 240° in trans-Hexahydroterephthalsäure (S. 734) übergeführt (B., *B.* **19**, 1806; *A.* **245**, 169). Verbindet sich mit 2 At.-Gew. Brom in äther. Lösung zu 1.2-Dibrom-hexahydroterephthalsäure (S. 735) (B., *B.* **19**, 1807; *A.* **245**, 163). Beim Erhitzen von Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure mit 4 At.-Gew. Brom auf 200° entsteht Terephthalsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 94). Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure gibt beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100—125° 2-Brom-cis-hexahydroterephthalsäure (S. 735) und 2-Brom-trans-hexahydroterephthalsäure (S. 735) (B., *A.* **245**, 110, 165, 168). — $BaC_8H_8O_4 + 1^1/_2 H_2O$ (durch Eindampfen auf dem Wasserbade dargestellt) (B., H., *A.* **258**, 34). Triklin (MUTHMANN, *A.* **245**, 161; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 638). Ziemlich schwer löslich in Wasser (B., *A.* **245**, 161). — $BaC_8H_8O_4 + 3^1/_2 H_2O$ (in der Kälte bereitet und über Schwefelsäure eingetrocknet) (B., H.). Rhombisch (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 638). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; verwittert beim Liegen an der Luft oder über Schwefelsäure (B., H.).

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure mit Methylalkohol und HCl (BAEYER, *B.* **19**, 1806; *A.* **245**, 161). — Nadeln (aus Wasser). F: 39°; sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (B.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1225,9 Cal., bei konstantem Druck 1226,8 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 5).

Diphenylester $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_8(CO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man führt die Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure mit PCl_5 in das Chlorid über und behandelt dieses auf dem Wasserbade mit Phenol (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 32). — Tafeln (aus Essigester und aus Aceton). Monoklin (sphenoidisch ?) (MUTHMANN, *A.* **258**, 32; *Z. Kr.* **17**, 468; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 264). F: 145°; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin (B., H.).

3.4-Dibrom-cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester $C_{10}H_{12}O_4Br_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dimethylester der $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure und Brom in Chloroform (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 23). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 64°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — Liefert mit Zinkstaub und Eisessig $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäuredimethylester und Δ^2-Tetrahydroterephthalsäuredimethylester. Mit alkoh. Kali auf dem Wasserbade entsteht Terephthalsäure.

4.5-Dibrom-cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.4), $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäuredibromid $C_8H_8O_4Br_2 = HO_2C\cdot BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH}{CHBr\cdot CH_2}>C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Dimethylesters mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Wasserbade (BAEYER, *A.* **245**, 156). — Rhomboeder (aus Wasser). — Wird durch Erwärmen mit alkoh. Kali in Terephthalsäure umgewandelt. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäuredimethylester in Chloroform (BAEYER, *A.* **245**, 153; vgl. *A.* **251**, 272). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 90° (B., *A.* **245**, 155). — Liefert mit Brom die Verbindung

$$CH_3\cdot O_2C\cdot BrC{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CHBr\\ CH\text{---}CH_2\end{matrix}{>}CBr \quad \text{(O an CH, CO an CBr: } \underset{|}{CH}\text{—O———CO—}\underset{|}{CBr})$$

(Syst. No. 2619) (B., *A.* **245**, 156; B., HERB, *A.* **258**, 30).

10. ***Cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.4), Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = HO_2C\cdot HC{<}\begin{matrix}CH{=}CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2H$.

a) ***cis-Form*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* Neben der trans-$\Delta^2$-Tetrahydroterephthalsäure (s. u.) bei der Reduktion von $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure (S. 784) in Natronlauge mit Natriumamalgam im Kältegemisch unter Einleiten von CO_2 (BAEYER, *A.* **251**, 278, 280, 306); man trennt die Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, in welchem die cis-Säure leichter löslich ist als die trans-Säure (B., *A.* **251**, 306). Neben der trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure bei der Reduktion von $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure durch Zinkstaub und Eisessig in der Wärme (B., *A.* **251**, 279, 306). Neben trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure bei der Reduktion von $\Delta^{1.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 786) in Natronlauge mit Natriumamalgam im Kältegemisch unter Einleiten von CO_2 (B., *A.* **251**, 270, 306). Ein Gemisch von cis-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure und trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Natriumamalgam auf $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (S. 785) in Natronlauge unter Abkühlung (B., *A.* **251**, 273, 311). cis-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure entsteht neben trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure aus 2.3-Dibromhexahydroterephthalsäure (S. 736) beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbade (B., *A.* **251**, 305, 306, 309). — Blätter oder bergkrystallähnliche Krystalle (aus Wasser). F: 150—155°; 1 Tl. löst sich in 37 Tln. kaltem Wasser; in heißem Wasser in allen Verhältnissen löslich (B., *A.* **251**, 308). — Wird in wäßr. Lösung durch $KMnO_4$ sofort ohne Bildung von Terephthalsäure oxydiert (B., *A.* **251**, 309). Lagert 2 At.-Gew. Brom unter Bildung von 2.3-Dibrom-hexahydroterephthalsäure an (B., *A.* **251**, 309). Geht beim Kochen mit Natronlauge (B., *A.* **251**, 308), sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° (B., *A.* **251**, 309) in Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (S. 773) über. — Silbersalz. Amorph (B., *A.* **251**, 308).

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. Flüssig (BAEYER, *A.* **251**, 308).

b) ***trans-Form*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* s. o. bei der cis-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure. — Rhomboederartige Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt gegen 220°; löst sich in 588 Tln. kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Wasser (BAEYER, *A.* **251**, 307). — Bei der Oxydation der trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung wurde Bernsteinsäure neben anderen Säuren erhalten; Oxydation mit Ferricyankalium in alkal. Lösung führt zu Terephthalsäure (B., HERB, *A.* **258**, 46, 49). Lagert 2 At.-Gew. Brom unter Bildung von 2.3-Dibrom-hexahydroterephthalsäure an (B., *A.* **251**, 309). Geht beim Kochen mit Natronlauge (B., *A.* **251**, 308) sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° (B., *A.* **251**, 309) in Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (S. 773) über. — Silbersalz. Nadeln (B., *A.* **251**, 307). — Cadmiumsalz. Blättchen (B., *A.* **251**, 307).

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure und Methyljodid im Wasserbade (BAEYER, *A.* **251**, 310). Aus trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure und Methylalkohol durch Salzsäure (B., HERB, *A.* **258**, 35). — Tafeln oder Prismen (aus Ligroin bei Winterkälte). F: ca. 3° (B., *A.* **251**, 284). — Bei der Einw. von Brom in Chloroform werden drei Ester $C_{10}H_{14}O_4Br_2$ (S. 736) erhalten (B., H.).

Diphenylester $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_8(CO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus trans-$\Delta^2$-Tetrahydroterephthalsäure durch Behandeln mit PCl_5 und mit Phenol (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 39). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin) vom Schmelzpunkt 107° (B., H.); krystallisiert aus Aceton mit 3 Mol. Aceton in rhombisch bipyramidalen (HAUSHOFER, *A.* **258**, 40; *Z. Kr.* **23**, 311; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 265) Tafeln, die bei 103° schmelzen (B., H.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, schwer in Ligroin (B., H.).

Dibenzylester $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_8(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure beim Erwärmen mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 42). — Krystalldrusen (aus Alkohol). F: 48°.

Diamid $C_8H_{12}O_2N_2 = C_6H_8(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure in Ligroin-Lösung mit äther. NH_3-Lösung (BAEYER, *A.* **251**, 307). — Nädelchen (aus Wasser). Tetragonal (MUTHMANN, *A.* **251**, 308; *Z. Kr.* **17**, 468).

5.6-Dibrom-trans-cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester $C_{10}H_{12}O_4Br_2$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot HC<\frac{CH=\!=CH}{CHBr \cdot CHBr}>CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 8 g trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure-dimethylester (S. 787), gelöst in 80 g $CHCl_3$, und 6,5 g Brom, gelöst in 20 g $CHCl_3$ (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 11). — Krystalle (aus Essigester). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **258**, 12; *Z. Kr.* **17**, 473; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 639). F: 110° (B., H.). — Wird von Zinkstaub und Eisessig in $\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäureester zurückverwandelt (B., H.). Mit alkoh. Kali entsteht Terephthalsäure (B., H.). Auch beim Verseifen durch konz. Schwefelsäure und Essigsäure entsteht Terephthalsäure (B., H.).

11. ***Derivat einer Cyclohexen-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

x.x-Dibrom-cyclohexen-(1 oder 2)-dicarbonsäure-(1.4) $C_8H_8O_4Br_2 = C_6H_6Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Man vermischt $\Delta^{1.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 786) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5, gibt Brom in geringem Überschusse hinzu, zerstört dann das $POCl_3$ vorsichtig durch Wasser und schüttelt mit Äther aus; das in den Äther übergegangene gebromte Säurechlorid erwärmt man vorsichtig mit Ameisensäure (D: 1,2) (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 20). — Krystallpulver (aus Eisessig). — Wird von Zinkstaub und Eisessig in $\Delta^{1.5}$-Dihydroterephthalsäure zurückverwandelt. Beim Kochen mit wäßr. Natronlauge entsteht $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (S. 785), beim Erwärmen mit alkoh. Kali Terephthalsäure.

12. ***[Cyclopenten-(2)-yl]-malonsäure*** $C_8H_{10}O_4 = \frac{HC:CH}{H_2C \cdot CH_2}>CH \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung ihres Diäthylesters (s. u.) (EIJKMAN, *C.* **1909** II, 2146). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt gegen 150° unter CO_2-Entwicklung. — Gibt bei Destillation im Vakuum [Cyclopenten-(2)-yl]-essigsäure (S. 42).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_5H_7 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-cyclopenten-(1) und Mononatriummalonsäureester in Alkohol (E., *C.* **1909** II, 2146). — Kp_{16}: 141°. $D^{20,3}$: 1,048. $n_\alpha^{20,3}$: 1,45102.

13. ***2-Methyl-cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_8H_{10}O_4$ = $\frac{H_2C-CH(CO_2H)}{H_2C——C(CO_2H)}>C \cdot CH_3$. *B.* Man destilliert $\alpha.\alpha'$-Diacetyl-adipinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 845) unter 160 mm Druck und behandelt das hierbei zwischen 200° und 225° übergehende Öl in äther. Lösung zur Entfernung von unverändertem Diäthylester mit verd. Kalilauge; den von Kalilauge nicht angegriffenen Anteil des Öles (Gemisch von Methylcyclopentendicarbonsäurediäthylester und Methyläthyloncyclopentencarbonsäureäthylester kocht man mit methylalkoholischem Kali, wobei 2-Methyl-cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.3) neben 1-Methyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) (Bd. VII, S. 62) erhalten wird (PERKIN, *Soc.* **57**, 225. 231). Neben 1-Methyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) bei Kochen von $\alpha.\alpha'$-Diacetyl-adipinsäure-diäthylester mit alkoh. Kali (MARSHALL, P., *Soc.* **57**, 242, 244). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 188°; reichlich löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, CS_2 und $CHCl_3$ (P.). — Wird von Natriumamalgam nicht verändert (P.). Zerfällt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,65) auf 120° in CO_2 und eine ölige Verbindung $C_6H_{11}Br$ (P.). — $AgC_8H_9O_4$. Nadeln. Reichlich löslich in heißem Wasser (P.). — $Ag_2C_8H_8O_4$. Niederschlag (P.).

14. ***2-Methoäthenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (?), Isoprensäure*** $C_8H_{10}O_4 = \frac{CH_2:C(CH_3) \cdot HC}{H_2C}>C(CO_2H)_2$ (?)[1]. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters mit alkoh. Kali (IPATJEW, Ж. **33**, 542; *C.* **1902** I, 42). — Zähe, in Äther lösliche Flüssigkeit. Geht beim Umrühren bald in eine amorphe, in Äther und Chloroform unlösliche, in Wasser und Eisessig lösliche Masse über, die bei 115° unter Zersetzung schmilzt, Brom und HBr addiert, $KMnO_4$-Lösung reduziert und ein amorphes Calciumsalz gibt.

[1]) Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STAUDINGER, MUNTWYLER, KUPFER (*Helv. chim. Acta* **5**, 759, 764) ist die oben angeführte von IPATJEW angenommene Konstitution dieser Säure nicht aufrechtzuerhalten.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_6H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. einer Lösung von 13,2 g Natrium in 140 g absol. Alkohol auf ein Gemisch von 65 g Isoprendibromid und 90 g Malonester (IPATJEW, Ж. 33, 541; *C.* **1902** I, 42). — Flüssig. Kp_{15}: 125—128°. D_0^0: 1,0566. n_D: 1,45041.

15. ***Subercolsäure*** $C_8H_{10}O_4$ s. Bd. II, S. 695.

4. Dicarbonsäuren $C_9H_{12}O_4$.

1. ***[Cyclohexen-(1)-yl]-malonsäure*** $C_9H_{12}O_4 = H_2C<{CH_2 \cdot CH \atop CH_2 \cdot CH_2}>C \cdot CH(CO_2H)_2$.

Mononitril, [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure $C_9H_{11}O_2N = C_6H_9 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester-nitril (s. u.) durch Verseifung (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1945, 1956). Man läßt das Gemisch von 7 g Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8), 6 g Cyanessigsäure und 8 g Piperidin 2 Stdn. stehen, erhitzt dann 1 Stde. auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und säuert an (HAR., HAW., P., *Soc.* **93**, 1958). — Nadeln (aus Benzol). F: 109° bis 110°. Fast unlöslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Liefert bei der Destillation unter 90 mm Druck das Nitril der [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure (S. 46). Entfärbt $KMnO_4$. Wird von konz. Kalilauge allmählich unter Bildung von Cyclohexanon zersetzt.

Äthylester-nitril, [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_9 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man fügt 54 g Cyclohexanon zur siedenden Mischung von 56 g Cyanessigsäureäthylester und Natriumäthylat (aus 12 g Natrium) in Alkohol, kühlt nach erfolgter Auflösung schnell ab, verdünnt mit Wasser, macht salzsauer, äthert aus und schüttelt die äther. Lösung zur Entfernung des Nebenproduktes $C_{14}H_{20}O_5N_2$ (Bd. VII, S. 10) mit wäßr. Na_2CO_3 (HAR., HAW., P., *Soc.* **93**, 1956). Man erhitzt molekulare Mengen Cyclohexanon und Cyanessigester nach kurzem Stehen mit wenig Piperidin 2 Stdn. auf dem Wasserbade (HAR., HAW., P., *Soc.* **93**, 1958). — Zähes Öl. Kp_{25}: 174°; Kp_{15}: 165—167°.

2. ***[Cyclohexen-(2)-yl]-malonsäure*** $C_9H_{12}O_4 = H_2C<{CH{=}CH \atop CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung ihres Diäthylesters (s. u.) (EIJKMAN, *C.* **1909** II, 2146). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt gegen 165° (unter CO_2-Entwicklung). — Gibt bei der Destillation im Vakuum geringe Mengen eines Lactons (Kp_{22}: 143°; Kp_{760}: 250°) und [Cyclohexen-(2)-yl]-essigsäure (S. 46).

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_6H_9 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-cyclohexan und Dinatriummalonsäurediäthylester in Alkohol (EIJKMAN, *C.* **1909** II, 2146). — Kp_2: 128°. $D^{16,9}$: 1,0527. $n_\alpha^{16,9}$: 1,46152.

3. ***2-Methyl-cyclohexen-(x)-dicarbonsäure-(1.4), Methyl-tetrahydroterephthalsäure*** $C_9H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_7(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von 18 g Methylterephthalsäure (S. 863), gelöst in Soda, mit 2 kg 3%igem Natriumamalgam unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 178). — Amorph. F: 240—245°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Dimethylester $C_{11}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_7(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Öl. Kp_{20}: 165—170° (B., P.).

4. ***5-Methyl-cyclohexen-(1?)-dicarbonsäure-(1.3), $\Delta^{1(?)}$-Tetrahydrouvitinsäure*** $C_9H_{12}O_4 = CH_3 \cdot HC<{CH_2 \cdot CH(CO_2H) \atop CH_2 \cdot C(CO_2H)}>CH$ (?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Methyldihydrotrimesinsäure (Syst. No. 1007) auf 200—220° und schließlich auf 260° (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 140). Ist wahrscheinlich identisch mit der aus $\Delta^{1.3}$-Dihydrouvitinsäure (S. 787) durch Natriumamalgam entstehenden Säure (W., H., *A.* **305**, 146). — Sternförmige Krystalle oder spitze Täfelchen (aus heißem Wasser). F: 223—224°. Sublimiert gegen 250° in langen Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther und kaltem Wasser.

5. ***5-Methyl-cyclohexen-(x)-dicarbonsäure-(1.3), α-Tetrahydrouvitinsäure*** $C_9H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_7(CO_2H)_2$. Vielleicht geometrisch isomer mit $\Delta^{1(?)}$-Tetrahydrouvitinsäure. — *B.* Findet sich neben anderen Produkten im Schmelzflusse der Methyldihydrotrimesinsäure (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 147). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

6. ***5-Methyl-cyclohexen-(x)-dicarbonsäure-(1.3), β-Tetrahydrouvitinsäure*** $C_9H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_7(CO_2H)_2$. *B.* Findet sich neben anderen Produkten im Schmelzflusse der Methyldihydrotrimesinsäure (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 147). — Lange Nadeln (aus

heißem Wasser), dicke Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, weniger leicht in Äther.

7. ***5-Methyl-cyclohexen-(x)-dicarbonsäure-(1.3), γ-Tetrahydrouvitinsäure*** $C_9H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_7(CO_2H)_2$. *B.* Findet sich neben anderen Produkten im Schmelzflusse der Methyldihydrotrimesinsäure (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 147). — Sirupöse Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder Ferricyankalium Spuren von Uvitinsäure und gibt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge neben anderen Produkten α-Tetrahydrouvitinsäure (S. 776). — $CaC_9H_{10}O_4 + H_2O$ (bei 100°). Amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

8. ***Cyclopentylidenbernsteinsäure*** oder ***[Cyclopenten-(1)-yl]-bernsteinsäure*** $C_9H_{12}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > C:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $\begin{matrix} H_2C \cdot CH \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclopentanon (Bd. VII, S. 5) und Bernsteinsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat, neben einer Säure $C_{14}H_{18}O_4$ (Bd. VII, S. 7) und Succinylobernsteinsäureester (Syst. No. 1353a) (STOBBE, FISCHER, *B.* **32**, 3355). — Krystalle (aus Benzol, Wasser oder Äther). F: 205° bis 209° (Zers.).

9. ***1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(2.5), Dehydroapocamphersäure*** $C_9H_{12}O_4 = \begin{matrix} HC:C(CO_2H) \\ H_2C \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Brom-apocamphersäure (S. 742) bei kurzem Kochen mit Sodalösung (KOMPPA, *A.* **368**, 151). — Nadeln (aus siedendem alkoholhaltigem Wasser). F: 223—224°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. — Entfärbt nicht Bromlösung, aber in sodaalkalischer Lösung schnell $KMnO_4$-Lösung.

10. ***1.1-Dimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(2.5), Isodehydroapocamphersäure*** $C_9H_{12}O_4 = \begin{matrix} HC-CH(CO_2H) \\ HC-CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclopentandiol-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 1160) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und wenig rotem Phosphor (KOMPPA, *A.* **368**, 146). Aus 1.1-Dimethyl-cyclopentadien-(2.4)-dicarbonsäure-(2.5) (S. 787) in Sodalösung durch Reduktion mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur (K.). — Tafeln oder flache Nadeln (aus siedendem alkoholhaltigem Wasser). F: 208—209,5°. Unlöslich in Ligroin und kaltem Benzol, sehr wenig löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, leichter in Äther und heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. — Entfärbt in sodaalkalischer Lösung sofort $KMnO_4$-Lösung. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid (Syst. No. 2477). Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° bis 110° β-Brom-apocamphersäure (S. 742). — Kupfersalz. Grüner, amorpher Niederschlag. Unlöslich auch in heißem Wasser. — Silbersalz. Weißer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser sowie im Überschusse des Fällungsmittels. — Zinksalz. Fällt beim Erwärmen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit $ZnSO_4$-Lösung bis zum Kochen als weißer, amorpher Niederschlag aus, der sich beim Erkalten wieder löst. — Bleisalz. Weißer, amorpher Niederschlag. Unlöslich auch in heißem Wasser.

11. ***2.4-Dimethyl-cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_9H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC-CH(CO_2H) \\ H_2C-C(CO_2H) \end{matrix} > C \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man den Diäthylester der β-Methyl-α.α'-diacetyl-adipinsäure (Bd. III, S. 846) im Vakuum destilliert und das Destillat durch alkoh. Kalilauge verseift (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **61**, 75, 81). — Warzen (aus Wasser). F: 180—182°.

12. ***Symm. Spiroheptandicarbonsäure*** $C_9H_{12}O_4 = HO_2C \cdot HC < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt Pentaerythrit-tetrabromhydrin (Bd. I, S. 142) mit Natriummalonsäuredimethylester in siedendem Amylalkohol um, verseift das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge und destilliert die beim Ansäuern erhaltene Säure (FECHT, *B.* **40**, 3888). — Krystalle (aus Essigester). F: 210°. — Wird durch Silberoxyd in der Wärme vollständig zersetzt.

13. ***Bicyclo-[0.1.4]-heptan-dicarbonsäure-(1.7), Norcaran-dicarbonsäure-(1.7)***[1] $C_9H_{12}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH \end{matrix}\!>\!CH\cdot CO_2H$. cis-Form. *B.* Durch 3-stdg. Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kali, neben anderen Produkten (BRAREN, BUCHNER, *B.* **33**, 3455). — Rhombenähnliche Krystalle (aus Äther). F: 152—153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und CS_2. — Geht durch $1^1/_2$-stdg. Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid (Syst. No. 2477) über.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_7H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 16—24-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 41) und Diazoessigester auf 110—120° (BR., BU., *B.* **33**, 3453, 3455). — Gelbliches Öl. Kp_{18}: 159—160°.

14. ***Santenensäure, Dehydrosantensäure*** $C_9H_{12}O_4$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erwärmen von α-Brom-santensäure $C_9H_{13}O_4Br$ (S. 740) mit Sodalösung (ASCHAN, *Öf. Fi.* **53** [1910—1911] A, No. 8, S. 30). — Sechsseitige Blättchen (aus Wasser). F: 168,5—169,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Äther und Alkohol, schwer in heißem Benzol und kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. Santenensäure entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung. — Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Calciumchlorid oder Bariumchlorid nicht gefällt. Das Silbersalz bildet einen weißen, in viel Wasser löslichen Niederschlag.

5. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$.

1. ***α-[Cyclohexen-(1)-yl]-isobernsteinsäure, Methyl-[cyclohexen-(1)-yl]-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Methylester-nitril, α-[Cyclohexen-(1)-yl]-α-cyan-propionsäure-methylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_9\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 30 g [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäureäthylester (S. 776), methylalkoholischem Natriummethylat (aus 3,5 g Natrium) und viel überschüssigem CH_3I bei $^3/_4$-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1961). — Öl. Kp_{10}: 140—142°. — Die durch Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge entstandene (nicht rein isolierte) Säure liefert bei der Destillation das Nitril der α-[Cyclohexen-(1)-yl]-propionsäure (S. 51).

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-malonsäure-(4), [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH \end{matrix}\!>\!C\cdot CH(CO_2H)_2$.

Nitril, [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester-nitril (s. u.) beim Kochen mit Natriummethylat in Alkohol (HAR., HAW., P., *Soc.* **93**, 1963). Direkt erhält man das Nitril, wenn man 6 g 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 18) mit 5 g Cyanessigsäure und 4,5 g Piperidin mischt, über Nacht stehen läßt und dann 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt (HAR., HAW., P.). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 116°. Schwer löslich in Wasser, Petroläther, leicht in Äther, Alkohol, Benzol. — Konz. wäßr. Kalilauge spaltet 1-Methyl-cyclohexanon-(4) ab. Beim Destillieren entsteht das Nitril der [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-essigsäure (S. 52).

Äthylester-nitril $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man fügt 56 g 1-Methyl-cyclohexanon-(4) zur siedend heißen Mischung von 56 g Cyanessigsäureäthylester und Natriumäthylat (aus 11,5 g Natrium) in Alkohol, kühlt nach erfolgter Auflösung schnell ab, verdünnt mit Wasser, macht salzsauer, äthert aus und schüttelt die äther. Lösung mit wäßr. Na_2CO_3-Lösung (HAR., HAW., P., *Soc.* **93**, 1963, 1964). Man erhitzt gleiche Mengen Cyanessigester und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit wenig Piperidin $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade (HAR., HAW., P.). — Öl. Kp_{20}: 175°; Kp_{14}: 167°.

3. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Dehydrocamphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HC{=\!=}C(CO_2H) \\ H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$.

a) Dehydro-[d-camphersäure]. *B.* Man behandelt 3-Chlor-[d-camphersäure]-diphenylester (aus Chlorcamphersäurechlorid und Natriumphenolat) mit Chinolin und verseift den entstandenen Dehydrocamphersäure-diphenylester (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* **35**,

[1]) Bezifferung der Norcarans s. Bd. V, S. 70.

1286)[1]. — F: 202—203°. — Bildet kein Anhydrid. Geht beim Destillieren in Isodehydrocamphersäureanhydrid (Syst. No. 2477) und unter Abspaltung von CO_2, in „γ-Lauronolsäure" (S. 55) über. Oxydation mit Permanganat oder verd. Salpetersäure gibt Camphoronsäure (Bd. II, S. 837).

b) Dehydro-[dl-camphersäure]. *B.* Aus inakt. 3-Brom-camphersäure-diäthylester durch Behandeln mit Diäthylanilin und darauffolgende Verseifung (KOMPPA, *A.* **370**, 212, 225). Aus 4.5-Dioxy-camphersäure (Syst. No. 1160) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und wenig rotem Phosphor, Eindampfen zur Trockne, Kochen mit NaOH und Ansäuern mit HCl (KOMPPA, *B.* **36**, 4334; *A.* **370**, 223). — Prismen (aus Wasser). F: 221—223° (K., *B.* **34**, 4334; *A.* **370**, 224). — Wird durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig bei 120—125° im geschlossenen Rohr und nachfolgende Reduktion der gebildeten Bromcamphersäure mit Zinkstaub und Eisessig in ein Gemisch von dl-Camphersäure und dl-Isocamphersäure übergeführt (K., *B.* **36**, 4334; *A.* **370**, 225). Gibt beim Behandeln mit Acetylchlorid kein Anhydrid (K., *A.* **370**, 225).

4. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(4)-dicarbonsäure-(1.3), Isodehydrocamphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CH(CO_2H) \\ \| \\ HC\cdot C(CH_3)(CO_2H) \end{matrix} \!\!>\! C(CH_3)_2$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2477) entsteht bei der Destillation der Dehydro-[d-camphersäure] (S. 778) (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* **35**, 1287). — Die Säure schmilzt bei 178—179°.

5. ***1.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(4)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $HC \!<\! \begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH\text{——}C(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$.

5-Chlor-1.3.3-trimethyl-cyclopenten-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester $C_{14}H_{21}O_4Cl$ = $HC \!<\! \begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CCl\text{——}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Man erwärmt 20 g 1.3.3-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (Syst. No. 1331a) mit 25 g PCl_5 auf dem Wasserbade und nach erfolgter Lösung des Phosphorpentachlorids 10 Minuten zum Sieden und gießt in Alkohol; man läßt über Nacht stehen, fügt Wasser hinzu, extrahiert das Reaktionsprodukt mit Äther und destilliert unter vermindertem Druck (PERKIN, THORPE, *Soc.* **89**, 784). — Öl. Kp_{35}: 192—194°.

6. ***Dicarbonsäure A*** $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{12}(CO_2H)_2$ ***aus Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Diazoessigester.*** *B.* Wird neben der bei 132° schmelzenden isomeren Säure (s. u.) erhalten, wenn man 10 g Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 44) mit 7 g Diazoessigsäureäthylester auf 140—145° erhitzt und das mit Wasserdampf überdestillierte Estergemisch mit methylalkoholischem Kali verseift; zur Isolierung der Säuren neutralisiert man eine aus 5 g Ester erhaltene Lösung nach dem Abdampfen des Methylalkohols mit Schwefelsäure, fügt in der Kälte Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Färbung hinzu, entfärbt mit Natriumdisulfit, filtriert vom Braunstein ab, dampft auf 30 ccm ein und filtriert von dem auskrystallisierten Kaliumsulfat ab; die mit den Waschwässern auf 50 ccm aufgefüllte Lösung wird mit Eiswasser gekühlt und langsam mit geringen Mengen Schwefelsäure versetzt, es scheidet sich die bei 231° schmelzende Säure als Pulver aus; aus der Mutterlauge derselben wird bei stärkerem Ansäuern die bei 132° schmelzende Säure gewonnen (BUCHNER, SCHEDA, *B.* **37**, 935). — Weiße Nadeln (aus viel siedendem Wasser). F: 231°. — Wird in sodaalkalischer Lösung von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Gibt mit Acetylchlorid kein Anhydrid.

7. ***Dicarbonsäure B*** $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{12}(CO_2H)_2$ ***aus Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Diazoessigester.*** *B.* s. o. bei der bei 231° schmelzenden Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$. — Nadeln (aus wenig siedendem Wasser). F: 132°; zeigt das gleiche Verhalten, wie die bei 231° schmelzende Dicarbonsäure (BUCHNER, SCHEDA, *B.* **37**, 936).

8. ***Dicarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht durch Einw. warmer Schwefelsäure auf die ölige Säure, die nach Verfütterung von Citral a (Bd. I, S. 755) oder von Geraniumsäure (Bd. II, S. 491) neben ζ-Methyl-β.ε-heptadien-α.β-dicarbonsäure (?) (Bd. II, S. 807) im Harn auftritt (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **46**, 261). — Krystalle. F: 96°. Addiert nur 2 Atome Brom.

---

[1]) Ausführliche Beschreibung der Darstellung s. in der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von BREDT, *A.* **395**, 37.

6. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_4$.

1. *1-Methyl-cyclohexen-(3)-[α-isobernsteinsäure]-(4), α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-isobernsteinsäure, Methyl-[4-methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-malonsäure* $C_{11}H_{16}O_4 = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH}>C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Mononitril, α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-α-cyan-propionsäure $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Digerieren des Methylester-nitrils (s. u.) mit KOH, neben α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-propionitril (S. 63) (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1973). — Sirup. — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-propionitril.

Methylester-nitril $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man läßt ein Gemisch von methylalkoholischem Natriummethylat (aus 2,3 g Natrium) in 21 g [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-malonsäure-äthylester-nitril (S. 778) 1 Stde. stehen und erwärmt dann noch $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade (HAR., HAW., P., *Soc.* **93**, 1972). — Öl. Kp_{20}: 158—160°. — Beim Digerieren mit KOH entstehen das Mononitril der Methyl-[4-methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-malonsäure (s. o.) und α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-propionitril.

2. *1.2.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3[1]) (?), 2.2.3-Trimethyl-3-carboxy-cyclopentylidenessigsäure (?), Dehydrohomocamphersäure* $C_{11}H_{16}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot(CH_3)C\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C-\!\!-CH_2 \end{matrix}>C:CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von α-Brom-homocamphersäureester (S. 767) mit dem doppelten Gewicht Chinolin auf 210°; man verseift ihn durch starke alkoh. Kalilauge (LAPWORTH, *Soc.* **77**, 1056, 1068). — Vierseitige Platten (aus konz. Ameisensäure). F: 190—191°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Petroläther. — Absorbiert Brom. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Oxalsäure und Camphononsäure (Syst. No. 1284), von der ein Teil zu Camphoronsäure (Bd. II, S. 837) weiteroxydiert wird.

7. 2-Methyl-5-methoäthenyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), 2-Methyl-5-isopropenyl-hexahydroisophthalsäure, p-Menthen-(8(9))-dicarbonsäure-(2.6) $C_{12}H_{18}O_4 = {}^{CH_2}_{CH_3}>C\cdot HC<^{CH_2\cdot CH(CO_2H)}_{CH_2\cdot CH(CO_2H)}>CH\cdot CH_3$.

B. Aus 2-Methyl-5-isopropenyl-Δ^1-tetrahydroisophthalsäure (S. 789) in 10%iger Sodalösung mit 2%igem Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1825). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 204—205°. Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol. $[\alpha]_D^{17}$: —16,6° (0,2326 g zu 25 ccm in absol. Alkohol gelöst).

8. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{22}O_4$.

1. *1.2.2-Trimethyl-3-[buten-(3³)-yl]-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3¹), Allyl-[2.2.3-trimethyl-3-carboxy-cyclopentyl]-essigsäure, Allyl-homocamphersäure* $C_{14}H_{22}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot(CH_3)C\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C-\!\!-CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Verseifung von Allylcamphocarbonsäureestern (Syst. No. 1286) mit 15%igem Natriummethylat (BRÜHL, *B.* **35**, 3630). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser), Prismen (aus 55%igem Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, sehr wenig in kaltem Ligroin und Wasser. — $Ag_2C_{14}H_{20}O_4$. Weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

2. *Cedrendicarbonsäure* $C_{14}H_{22}O_4 = C_{12}H_{20}(CO_2H)_2$. *B.* Aus der Oxocarbonsäure $C_{15}H_{24}O_3$ (Syst. No. 1285) [erhalten durch Oxydation von natürlichem Cedren (Bd. V, S. 460) mit $KMnO_4$] durch Einw. von alkal. Bromlösung (SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **40**, 3524). — Zähflüssiges Öl.

Dimethylester $C_{16}H_{26}O_4 = C_{12}H_{20}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Cedrendicarbonsäure und Methyljodid (S., H., *B.* **40**, 3525). — Kp_{11}: 165—173°. D^{15}: 1,081. n_D: 1,47936.

9. **[α.β-Dicyclohexyl-äthan]-dicarbonsäure-(4.4')** $C_{16}H_{26}O_4$ = $HO_2C\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. Über eine Säure, welcher vielleicht diese Konstitutionsformel zukommt, vgl. bei 4-Oxymethyl-benzoesäure, Syst. No. 1072.

10. **Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-malonsäure** $C_{17}H_{28}O_4$ = $\left[H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2-\!-\!-CH_2\end{smallmatrix}>CH\right]_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{21}H_{36}O_4 = (CH_3\cdot C_6H_{10})_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* In kleiner Menge neben 3-Methyl-cyclohexylmalonsäure-diäthylester (S. 744) bei der Einw. von Malonester und Natriumäthylat auf 3-Brom-1-methyl-cyclohexan (Bd. V, S. 32) (ZELINSKY, ALEXANDROW, *B.* 34, 3887). — Kp_{8-10}: 200—205°.

11. **2.2.3.2'.2'.3'-Hexamethyl-dicyclopentyl-dicarbonsäure-(3.3'), Allocamphothetinsäure** $C_{18}H_{30}O_4$ = $\begin{smallmatrix}H_2C-\!-\!-CH_2\\HO_2C\cdot(CH_3)C\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CH-CH<\begin{smallmatrix}CH_2-\!-\!-CH_2\\C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$.

Diäthylester $C_{22}H_{38}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *B.* Entsteht neben Allocampholytsäureester (S. 55) bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Camphersäure-allo-monoäthylesters; man trennt die Ester durch Fraktionieren im Vakuum (WALKER, HENDERSON, *Soc.* 67, 344). — Tafeln (aus Ligroin). F: 67—68°. — Wird von alkoh. Kali oder konz. Salzsäure nicht verseift.

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_8H_8O_4$.

1. *Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.2), $\Delta^{1.3}$-Dihydrophthalsäure* $C_8H_8O_4 = \begin{smallmatrix}HC:CH\cdot C\cdot CO_2H\\H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Phthalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in Sodalösung in der Wärme (ABATI, DE BERNARDINIS, *G.* 36 II, 824). — Wurde nicht in freiem Zustande isoliert. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° $7,98\times10^{-4}$ (ABATI, *G.* 36 II, 835, 849).

2. *Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.2), $\Delta^{1.4}$-Dihydrophthalsäure* $C_8H_8O_4 = \begin{smallmatrix}HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H\\HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Phthalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in Sodalösung in der Wärme (ABATI, MINERVA, *G.* 38 I, 163). Das Anhydrid (Syst. No. 2478) erhält man durch 6 Minuten langes Kochen von 1 Tl. $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure (s. u.) mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid; man verdunstet das Lösungsmittel im Exsiccator über Natronkalk und konz. Schwefelsäure, wäscht das Anhydrid mit wenig Benzol und löst es in heißem Wasser; beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure scheidet sich die $\Delta^{1.4}$-Dihydrosäure aus (BAEYER, *A.* 269, 204). — Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (VILLIGER, *Z. Kr.* 21, 347; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 643). F: 153°; 1 Tl. löst sich bei 6° in 59,7 Tln. Wasser (B.). — $\Delta^{1.4}$-Dihydrophthalsäure geht beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid über; die Anhydridbildung beginnt schon bei längerem Erwärmen auf 100° und erfolgt auch beim Einengen der wäßr. Lösung der Säure in der Wärme (B.). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von $\Delta^{1.4}$-Dihydrophthalsäure mit 10%iger Natronlauge werden die $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure (s. u.) und $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (S. 782) gebildet (B.). $\Delta^{1.4}$-Dihydrophthalsäure entfärbt sofort $KMnO_4$; bei der Oxydation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure oder mit einer alkal. Ferricyankaliumlösung entsteht Phthalsäure (B.). Wird von Natriumamalgam auch beim Erwärmen nicht verändert (B.). — Das Silbersalz bildet Blättchen und zersetzt sich nicht beim Kochen; das grüne Kupfersalz sowie das Bleisalz sind schwer löslich in Essigsäure (B.).

3. *Cyclohexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(1.2), $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure* $C_8H_8O_4 = \begin{smallmatrix}HC\cdot CH:C\cdot CO_2H\\HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Bei längerem Kochen von $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (S. 782) mit konz. wäßr. oder alkoh. Kalilauge oder Natronlauge (BAEYER, *A.* 269, 195, 201).

Man kocht 20 g 3.6-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure (S. 732) mit 4 Mol.-Gew. methylalkoholischem Kali (1 Tl. KOH, 2 Tle. Methylalkohol) $1^1/_2$ Stdn., säuert dann mit verd. Schwefelsäure an, verjagt den Methylalkohol und flüchtige Nebenprodukte mit Wasserdampf, fällt durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure Kaliumsulfat und durch NaCl die $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure in Flocken; die aus Wasser umkrystallisierte und feingepulverte Säure führt man durch Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid über und löst dieses unter Erwärmen in Wasser; beim Abkühlen krystallisiert $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure aus (B., *A.* **269**, 199). — Kurze, rosettenförmig gruppierte Prismen (aus Wasser) (B., *A.* **269**, 199), Krystalle (aus Alkohol) (VILLIGER, *Z. Kr.* **21**, 347). Monoklin prismatisch (V.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 644). F: 179—180°; ist in Wasser viel löslicher als die $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (B., *A.* **269**, 200). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,55 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *A.* **269**, 163). — $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure verhält sich gegen Oxydationsmittel wie $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (B., *A.* **269**, 200). Beim Behandeln einer mit Soda neutralisierten Lösung der $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte entsteht cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (S. 771) (B., *A.* **269**, 202). $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure liefert mit HBr in Eisessig 3.5-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure (S. 731) (B., *A.* **269**, 200). Geht beim Einkochen mit Natronlauge in die $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure über (B., *A.* **269**, 201). $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure gibt mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur das Anhydrid der $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure (Syst. No. 2478) (B., *A.* **269**, 199), beim Kochen das Anhydrid der $\Delta^{1.4}$-Dihydrophthalsäure (Syst. No. 2478) (B., *A.* **269**, 204). Eine nicht zu konz. wäßr. Lösung der $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure gibt beim Erwärmen mit Kupferacetat einen weißen amorphen Niederschlag, der sich beim Erkalten löst (B., *A.* **269**, 200).

4. ***Cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.2), $\Delta^{2.5}$-Dihydrophthalsäure***

$C_8H_8O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH:C\cdot CO_2H \\ HC:CH\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2478) entsteht beim Erhitzen des Anhydrids der $\Delta^{1.3}$-Dihydrophthalsäure (Syst. No. 2478) im geschlossenen Rohr auf 210° bis 230° (ABATI, CONTALDI, *G.* **36** II, 838; A., *G.* **38** I, 153); durch Lösen des Anhydrids in Wasser erhält man die Säure (A.). — Wurde nicht in freiem Zustande isoliert. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,44 - 10^{-4}$ (ABATI, *G.* **38** I, 155).

5. ***Cyclohexadien-(2.6)-dicarbonsäure-(1.2), $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure***

$C_8H_8O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH:C\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH:C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von Phthalsäureanhydrid in Sodalösung mit Natriumamalgam (BAEYER, ASTIÉ, *A.* **258**, 188). Beim Einkochen der $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure (S. 781) mit Natronlauge (B., *A.* **269**, 201). Aus cis-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure (S. 783) durch kurzes Kochen mit Natronlauge oder 9-stdg. Kochen mit Wasser (B., *A.* **269**, 194). Entsteht in der gleichen Weise aus trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure (S. 783) (B., *A.* **269**, 190). — *Darst.* Man löst 60 g Phthalsäureanhydrid in 120 g krystallisierter Soda und 420 g Wasser und versetzt bei Zimmertemperatur mit 250 g $3^0/_0$igem Natriumamalgam (aus reinem, eisenfreiem Hg) unter Umschütteln; ist das Amalgam verbraucht, so sättigt man die Lösung mit CO_2, trägt wieder 250 g Natriumamalgam ein, sättigt wieder mit CO_2 und fährt so fort, bis 1200 g Amalgam verbraucht sind. Nach etwa 5 Tagen ist die Reduktion beendet; um sich davon zu überzeugen, versetzt man 3—4 Tropfen der alkal. Lösung mit 4—5 Tropfen verd. Schwefelsäure und schüttelt mit 2 ccm Äther; 1 ccm der äther. Lösung wird verdunstet, der Rückstand in 4—5 Tropfen Wasser gelöst und durch 1 Tropfen Bleizucker gefällt; der Niederschlag muß sich in 2 Tropfen $50^0/_0$iger Essigsäure lösen. Ist alle Phthalsäure reduziert, so übersättigt man die alkalische, vom Quecksilber befreite Lösung schwach mit verd. Salzsäure und filtriert nach einigem Stehen. Die durch verd. Schwefelsäure ausgeschiedene Säure wird nach einigem Stehen abfiltriert, gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert (B., A., *A.* **258**, 188; B., *A.* **269**, 152, 194). — Krystalle (aus Wasser und Aceton). Triklin pinakoidal (MUTHMANN, RAMSAY, *Z. Kr.* **17**, 80; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 644). Schmilzt bei 215° (bei raschem Erhitzen) (B., A.). 1 Tl. löst sich bei 10° in 506 Tln., bei 25° in 322 Tln. Wasser (B., *A.* **269**, 195) und in 16 Tln. kochendem Wasser (B., A., *A.* **258**, 190). Molekulare Verbrennungswärme: 843,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 539). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,72 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *A.* **269**, 193), $1,65 \times 10^{-4}$ (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 208). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $1,2 \times 10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SM., *Ph. Ch.* **25**, 246). — $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure geht bei längerem Kochen mit konz. wäßr. oder alkoh. Kalilauge zum Teil in die $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure über (B., *A.* **269**, 195, 201). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Phthalsäure und Oxalsäure (B., *A.* **269**, 195). Mit MnO_2 und verd. Schwefelsäure in der Kälte sowie beim Kochen mit alkal. Ferricyankaliumlösung entsteht Benzoesäure (B., *A.* **269**, 196). $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure wird in der Kälte von Natriumamalgam nur äußerst langsam reduziert (B., *A.* **269**, 195). Behandelt man $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure in siedender Sodalösung mit Natriumamalgam, so erhält man Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (S. 770) und trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (S. 771) (B., A., *A.*

258, 199; B., *A*. **269**, 195). Behandelt man $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure in Sodalösung auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom mit Natriumamalgam, so wird sie langsam unter Bildung von Δ^{2}-Tetrahydrophthalsäure, cis-Δ^{4}-Tetrahydrophthalsäure (S. 771) und trans-Δ^{4}-Tetrahydrophthalsäure reduziert (B., *A*. **269**, 195). $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure läßt sich durch Erhitzen nicht in ein Anhydrid überführen; bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt schmilzt ein Teil der Säure und erstarrt dann wieder, bei stärkerem Erhitzen destillieren Phthalsäureanhydrid und Benzoesäure, Wasser wird dabei nur wenig gebildet (B., *A*. **258**, 197). $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure läßt sich jedoch durch Kochen mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid (Syst. No. 2478) überführen (B., *A*. **269**, 196). Gibt mit 2 At.-Gew. Brom eine Dibromtetrahydrophthalsäure (S. 772) (B., A., *A*. **258**, 194). Beim Erhitzen von $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade entsteht 3.6-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure (S. 732) (B., A., *A*. **258**, 193; B., *A*. **269**, 197). Beim Erwärmen mit PCl_5 entsteht Phthalsäureanhydrid (B., A., *A*. **258**, 193). — Das heiß gefällte tiefgrüne Cuprisalz löst sich nicht beim Erkalten (B., *A*. **269**, 200). — $BaC_8H_6O_4$. 100 Tle. Wasser lösen in der Kälte 5,31 Tle. und bei Siedehitze 1,28 Tle. Salz (B., A., *A*. **258**, 191).

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B*. Aus $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure, Methylalkohol und HCl (Baeyer, Astié, *A*. **258**, 192). — Kp: ca. 250°.

6. ***Cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2), $\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure***

$$C_8H_8O_4 = \begin{matrix} HC:CH\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\quad | \\ HC:CH\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}.$$

a) ***cis-Cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2), cis-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure*** $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$. *B*. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Phthalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in Sodalösung in der Wärme (Abati, Minerva, *G*. **38** I, 163). Man kocht 1 Tl. trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure (s. u.) 7 Minuten mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid, fügt nach dem Abkühlen etwas mehr als das gleiche Volumen Wasser hinzu und erwärmt; dann verdünnt man mit dem gleichen Vol. Wasser, fällt durch Bleizucker, zersetzt das hierdurch ausgeschiedene Bleisalz der cis-Säure mit verd. Schwefelsäure, extrahiert mit Äther und krystallisiert nach dem Verdunsten des Äthers aus heißem Wasser um (Baeyer, *A*. **269**, 193). — Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (Villiger, *Z. Kr*. **21**, 346; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **3**, 645). F: 173—175°; 1 Tl. löst sich bei 10° in 93 Tln. Wasser (B.). — cis-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure geht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid (Syst. No. 2478) über (B.). Wird durch einmaliges Aufkochen mit Natronlauge oder durch 9-stdg. Kochen mit Wasser in $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (S. 782) übergeführt; ist etwas weniger beständig als die trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure, da sie schon bei 2-tägigem Stehen mit 15%iger Natronlauge in der Kälte umgelagert wird, während die trans-Säure bei gleicher Behandlung unverändert bleibt (B.). cis-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure reduziert beim Erwärmen Silbernitratlösung ohne Zusatz von Ammoniak in kurzer Zeit und mit diesem Reagens sofort (B., *A*. **269**, 151, 194). cis-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure gibt beim Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von Kupferacetat ein dunkelgrünes Cuprisalz, das sich unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt; fügt man dann etwas Essigsäure hinzu und kocht kurze Zeit, so wird die Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul klar und enthält Benzoesäure (B., *A*. **269**, 151, 194).

b) ***trans-Cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2), trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure*** $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$.

α) ***Inakt. Form*** $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$. *B*. Bei der elektrolytischen Reduktion der Phthalsäure in verd. Schwefelsäure (Mettler, *B*. **39**, 2941). Man löst 20 g Phthalsäure und 32,8 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser, kühlt mit Eis und trägt unter ständigem Rühren 40 g 3%iges Natriumamalgam und gleichzeitig 6 ccm 50%iger Essigsäure ein; das Eintragen von je 40 g Natriumamalgam und je 6 ccm Essigsäure wiederholt man so oft, bis 400 g Amalgam verbraucht sind, setzt dann 50 ccm 20%iger Schwefelsäure zu und läßt zur Abscheidung von Na_2SO_4 stehen; das Filtrat scheidet auf Zusatz von 150 ccm 20%iger Schwefelsäure die trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure aus (Baeyer, *A*. **269**, 189). — Flache Prismen (aus Wasser) (B.), Tafeln (aus Eisessig) (Villiger, *Z. Kr*. **21**, 345). Rhombisch bipyramidal (?) (Vil.; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **3**, 645). F: 210°; löst sich in 610 Tln. Wasser bei 10° und in 15—17 Tln. bei Siedehitze (B.). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: Abati, Vergari, *G*. **39** II, 150. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,46 \times 10^{-4}$ (Ostwald, *A*. **269**, 163). — Läßt sich mittels Strychnins in die optisch aktiven Komponenten zerlegen (Neville, *Soc*. **89**, 1745). — trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure geht, einige Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht, in das Anhydrid der cis-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure (Syst. No. 2478) über (B., *A*. **269**, 148). trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure wird beim kurzen Kochen mit Natronlauge oder beim 9-stdg. Kochen mit Wasser in $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure übergeführt (B.). Entfärbt

sofort $KMnO_4$-Lösung (B.). Reduziert beim Erwärmen Silbernitratlösung ohne Zusatz von Ammoniak in kurzer Zeit und mit diesem Reagens sofort (B., *A.* **269**, 151, 190). Gibt beim Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von Kupferacetat ein grünes Cuprisalz, das sich unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt; fügt man dann etwas Essigsäure hinzu und kocht kurze Zeit, so wird die Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul klar und enthält Benzoesäure (B., *A.* **269**, 151, 190). Nimmt bei der Behandlung mit Bromdampf 4 At.-Gew. Brom auf; das nicht in krystallisiertem Zustande erhaltene Tetrabromid regeneriert mit Zinkstaub und Eisessig die trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure (B., *A.* **269**, 191). Addiert 2 Mol.-Gew. HBr (B., *A.* **269**, 191). — Das Bleisalz ist ein flockiger Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure; scheidet sich in Prismen aus, wenn man die wäßr. Lösung der Säure mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Bleiacetat versetzt und zum Kochen erhitzt (B., *A.* **269**, 190).

β) ***Rechtsdrehende Form*** $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$. *B.* Man führt die inaktive trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure in das saure Strychninsalz über, krystallisiert dieses, fraktioniert aus Alkohol, filtriert das zunächst sich ausscheidende saure Salz der linksdrehenden Säure ab, scheidet aus den Mutterlaugen das Salz der rechtsdrehenden Säure aus und zerlegt die am leichtesten löslichen Anteile desselben mit verd. Schwefelsäure (NEVILLE, *Soc.* **89**, 1748). — Nadeln (aus Wasser). F: 121°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und Chloroform. $[\alpha]_D$: + 125,49° (in absol. Alkohol; 0,2012 g gelöst zu 25 ccm), $[\alpha]_D$: + 139,77° (in Chloroform; 0,1872 g gelöst zu 25 ccm).

γ) ***Linksdrehende Form*** $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$. *B.* Man führt die inaktive trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure in das saure Strychninsalz über und krystallisiert das Salz fraktioniert aus Alkohol, wobei sich das saure Salz der linksdrehenden Säure zunächst abscheidet; man zerlegt es mit verd. Schwefelsäure (NEVILLE, *Soc.* **89**, 1746). — Nadeln (aus Wasser). F: 122°. Leicht löslich in Äther und Chloroform. $[\alpha]_D$: — 126,24° (in absol. Alkohol; 0,2723 g gelöst zu 25 ccm), $[\alpha]_D$: — 139,95° (in Chloroform; 0,2215 g gelöst zu 25 ccm).

7. ***Cyclohexadien-(1.5)-dicarbonsäure-(1.3), $\Delta^{1.5}$-Dihydroisophthalsäure*** $C_8H_8O_4 = HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CO_2H)}{CH\cdot C(CO_2H)}}{>}CH$. *B.* Aus 1.6-Dibrom-hexahydroisophthalsäure (S. 733) beim Kochen mit methylalkoholischem Kali (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 310). — Sternchen (aus viel Wasser). F: 255°. Schwer löslich in Wasser, Benzol und Äther, leicht in Alkohol.

8. ***Cyclohexadien-(1.3 oder 3.6)-dicarbonsäure-(1.3), $\Delta^{1.3}$ oder $\Delta^{3.6}$-Dihydroisophthalsäure*** $C_8H_8O_4 = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CO_2H)}{CH_2\cdot C(CO_2H)}}{>}CH$ oder $H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CO_2H)}{CH:C(CO_2H)}}{>}CH_2$. *B.* Aus 1.3-Dibrom-trans-hexahydroisophthalsäure (S. 733) beim Kochen mit methylalkoholischem Kali (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **87**, 853). — Krystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: oberhalb 270°. Ziemlich schwer löslich in heißem Eisessig. — Addiert kein Brom.

9. ***Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4), $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_4 = HO_2C\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{-}CH}{CH_2\cdot CH_2}}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Man verreibt den Dimethylester der 1.4-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure (S. 736) mit 4—5 Tln. alkoh. Kali (1 : 2), läßt zur Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade (B., *A.* **251**, 276, 302; vgl. B., *A.* **245**, 176, 177). Wird in der gleichen Weise aus dem Dimethylester der 1.4-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure (S. 736) erhalten (B., *A.* **251**, 302; vgl. B., *A.* **245**, 178). Aus 1 Tl. der 2.3-Dibrom-hexahydroterephthalsäure (S. 736) und 5 Tl. alkoh. Kali (1 : 2) auf dem Wasserbade (B., *A.* **251**, 277, 303; B., HERB, *A.* **258**, 23). — Krystalle (aus Wasser). Löst sich in 19 000 Tln. kalten Wassers (B., *A.* **251**, 284, 303). — Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung sofort oxydiert (B., *A.* **251**, 303). Liefert bei der Reduktion in Natronlauge mit Natriumamalgam im Kältegemisch unter Einleiten von CO_2 cis-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) und trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) (B., *A.* **251**, 278, 303, 306). Diese Säuren entstehen auch bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme (B., *A.* **251**, 279, 306). Geht beim Kochen mit Natronlauge allmählich in die $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (S. 785) über (B., *A.* **251**, 280, 303). — $BaC_8H_6O_4 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (MUTHMANN, *Z. Kr.* **19**, 359; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 646). Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem (B., HERB, *A.* **258**, 27).

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und mit Methylalkohol (BAEYER, *A.* **251**, 302; B., HERB, *A.* **258**, 23). — Tafeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **251**, 304; *Z. Kr.* **17**, 462; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 646). F: 85° (B., *A.* **251**, 284, 304). — Nimmt in der Kälte 2 Atome Brom auf unter Bildung von 3.4-Dibrom-cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester (S. 773) (B., H.).

Diphenylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_6(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem nicht isolierten Chlorid der $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure und Phenol (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 26). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 175°. Schwer löslich in Äther, Ligroin, Chloroform, leichter in siedendem Alkohol.

10. ***Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4), $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_4 = HO_2C \cdot C{<}{CH_2 \cdot CH \atop CH \cdot CH_2}{>}C \cdot CO_2H$. *B.* Aus $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure (S. 784) (BAEYER, *A.* **251**, 303), aus $\Delta^{1.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 786) (B., *A.* **251**, 300), aus cis-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 786) (B., *A.* **251**, 297) und aus trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 787) (B., *A.* **251**, 294) durch Kochen mit Natronlauge. Bei der Reduktion von 2.5-Dichlor-cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4) (s. u.) mit Natriumamalgam (LEVY, CURCHOD, *B.* **22**, 2112). Man trägt in Portionen von $^1/_2$ kg 3,5 kg 3%iges Natriumamalgam in die Lösung von 50 g Terephthalsäure in 400 g Wasser und 120 g Natronlauge (D: 1,22), ohne abzukühlen, ein und löst etwa ausgeschiedenes Natriumsalz durch Zusatz von Wasser; die Reaktion ist nach 6 Stdn. fast vollständig beendet; man erwärmt auf dem Wasserbade, bis alle Terephthalsäure verschwunden ist; zur Reinigung führt man die $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure in das Chlorid über, bereitet aus diesem den Dimethylester und verseift letzteren durch wäßrige, mit einigen Tropfen Alkohol versetzte Kalilauge (BAEYER, *A.* **245**, 143; **251**, 272). Aus Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4) beim Kochen mit Wasser, neben Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 494). — Nadeln (aus Wasser). Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und geht dabei teilweise in Terephthalsäure über (B., *A.* **245**, 144). Löst sich in 17 000 Tln. kaltem Wasser (B., *A.* **251**, 284). Molekulare Verbrennungswärme: 836,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 3). — $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure wird von alkal. Ferricyankaliumlösung zu Terephthalsäure oxydiert (B., *A.* **245**, 144). Eine Lösung der $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure in Soda reduziert schon in der Kälte $KMnO_4$-Lösung (B., *A.* **245**, 147). Läßt man auf $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure mehrere Tage unter Wasserkühlung Natriumamalgam einwirken, so erhält man geringe Mengen von cis-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) und von trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) (B., *A.* **251**, 273, 311). Läßt man auf $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure in siedender Natronlauge Natriumamalgam einwirken, so erhält man Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (S. 773) (B., *A.* **245**, 159; **251**, 273, 281). — $BaC_8H_6O_4 + 4H_2O$. Krystalle. Sehr wenig löslich (B., HERB, *A.* **258**, 31).

Monomethylester $C_9H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln des Dimethylesters der $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (s. u.) mit alkoh. Kali, in der Kälte, oder durch Erwärmen desselben mit 15 Tln. eines Gemisches aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure, Wasser und Eisessig (BAEYER, *A.* **245**, 146). Beim Destillieren des aus Succinylobernsteinsäureester mit Natriumamalgam erhaltenen und mit Methylalkohol und HCl veresterten Reaktionsproduktes (STOLLÉ, *B.* **33**, 392). — Nadeln (aus Wasser). F: 223—224° (ST.), 225° (B.). Sublimiert bei stärkerem Erhitzen (B.; ST.).

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure durch sukzessive Behandlung mit PCl_5 und mit Methylalkohol (BAEYER, *A.* **245**, 144). — Tafeln (aus Essigester). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *Z. Kr.* **17**, 461; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 646). F: 130°; sublimiert unzersetzt (B., *A.* **245**, 145). Wenig löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol, noch leichter in Chloroform, Äther und Eisessig (B., *A.* **245**, 145). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1180,7 Cal., bei konstantem Druck: 1181,3 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 3). Beim Erwärmen mit alkoh. Kali färbt sich die alkoh. Lösung intensiv gelb, und es entsteht zugleich Terephthalsäure (B., *A.* **245**, 145). $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure-dimethylester gibt beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 120° 2.5-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure (S. 736) (B., *A.* **245**, 150; **251**, 273). Liefert bei Einw. von Oxalester und Natriumäthylat in Alkohol ein rotes Produkt, bei dessen Verseifung mit Kalilauge die Phthaliddicarbonsäure $HO_2C \cdot C_6H_3{<}{CH(CO_2H) \atop CO}{>}O$ (Syst. No. 2621) entsteht (THIELE, GIESE, *B.* **36**, 842).

Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Destillation des aus Succinylobernsteinsäureester mit Natriumamalgam erhaltenen und mit Alkohol und HCl veresterten Reaktionsproduktes (STOLLÉ, *B.* **33**, 392). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 178° bis 179°.

Diphenylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_6(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und Phenol (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 31). — Schuppen (aus Methylalkohol). F: 191°. Löslich in 250—300 Tln. siedenden Alkohols, etwas leichter in Chloroform.

2.5-Dichlor-cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dichlor-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure $C_8H_6O_4Cl_2 = C_6H_4Cl_2(CO_2H)_2$. *B.* Wird neben 2.5-Dioxy-terephthalsäure erhalten, wenn man Succinylobernsteinsäureester mit 4 Mol.-Gew. PCl_5 auf dem Wasserbade

bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung erwärmt und das nach Entfernung des entstandenen $POCl_3$ und des überschüssigen PCl_5 verbleibende Öl durch Wasser zersetzt (LEVY, ANDREOCCI, *B.* **21**, 1464; LEVY, CURCHOD, *B.* **22**, 2106). — Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 210° und schmilzt bei 272—275° unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol (L., A., *B.* **21**, 1465). — Wird von alkal. Kaliumferricyanidlösung zu 2.5-Dichlor-terephthalsäure oxydiert (L., A., *B.* **21**, 1963). Liefert beim Kochen mit 20%iger Salpetersäure 2.5-Dichlor-terephthalsäure und 3.6-Dichlor-2-nitro-terephthalsäure (L., A., *B.* **21**, 1467, 1961). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht neben anderen Produkten $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (L., C.). Liefert mit PCl_5 2.5-Dichlor-terephthalsäure-chlorid (L., C.). Die Lösungen der Säure, ihrer Salze und Ester fluorescieren blau (L., A., *B.* **21**, 1467). — $NaC_8H_5O_4Cl_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (L., A., *B.* **21**, 1466). — $Ag_2C_8H_4O_4Cl_2$ (bei 100°). Nädelchen. Unlöslich in kaltem sowie kochendem Wasser (L., A., *B.* **21**, 1466). — $CaC_8H_4O_4Cl_2 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (L., A., *B.* **21**, 1466). — $BaC_8H_4O_4Cl_2 + 3H_2O$. Blaßrosafarbene Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich auch in kochendem Wasser (L., A., *B.* **21**, 1465).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_4Cl_2 = C_6H_4Cl_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure und Methylalkohol durch HCl (LEVY, ANDREOCCI, *B.* **21**, 1467). — Täfelchen (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *Z. Kr.* **15**, 270; *B.* **21**, 1964; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 647). F: 109—110° (L., A.). Die farblose alkoh. Lösung nimmt auf Zusatz von alkoh. Kali gelbe Färbung und bläulich-grüne Fluorescenz an (L., A., *B.* **21**, 1964).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_4Cl_2 = C_6H_4Cl_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der 2.5-Dichlor-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure (LEVY, ANDREOCCI, *B.* **21**, 1467). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 70—71°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösungen fluorescieren blau.

11. ***Cyclohexadien-(1.5)-dicarbonsäure-(1.4), $\Delta^{1.5}$-Dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_4 = HO_2C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH:CH}>C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von wäßr. Lösungen der cis-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (s. u.) oder der trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 787) auf dem Wasserbade (BAEYER, *A.* **251**, 298). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung; löst sich in 130 Tln. siedenden und in 2400 Tln. kalten Wassers (B., *A.* **251**, 284, 298). Molekulare Verbrennungswärme: 842,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 4). — Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung sofort oxydiert; reduziert ammoniakalische Silberlösung (B., *A.* **251**, 299). Wird von Natriumamalgam in der Kälte unter Bildung von cis-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) und trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure (S. 774) reduziert; wird von Natronlauge in der Kälte langsam, beim Kochen sofort in $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (S. 785) übergeführt (B., *A.* **251**, 301). Nimmt in Äther Brom auf; lagert beim Erhitzen auf 100—120° HBr an (B., *A.* **251**, 300, 301). Der Dimethylester verharzt leicht (B., *A.* **251**, 284, 300; B., HERB, *A.* **258**, 18). — $BaC_8H_6O_4 + 4H_2O$. Krystalle. Rhombisch (HAUSHOFER, *A.* **258**, 22; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 646). Wird im Licht schnell rötlich (B., H., *A.* **258**, 21).

12. ***Cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), $\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_4 = HO_2C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***cis-Cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), cis-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$. *B. und Darst.* Man verseift 5 g Terephthalsäuredimethylester mit 12 g Natronlauge (D: 1,22) und 36 ccm Wasser, verjagt den Methylalkohol durch Kochen der Flüssigkeit und bringt diese durch Zusatz von Wasser auf das Gewicht von 60 g; man sättigt sie mit CO_2, bringt sie zu teilweisem Gefrieren und trägt 60 g 3%iges Natriumamalgam ein, unter beständigem Schütteln, Kühlen durch eine Kältemischung und Einleiten von CO_2, bis eine Probe durch verd. Schwefelsäure krystallinisch gefällt und der Niederschlag von Äther klar gelöst wird; man versetzt nun die Lösung mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion, filtriert und übersättigt das Filtrat mit verd. Schwefelsäure; es scheidet sich die trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 787) ab, die abfiltriert wird. Das Filtrat der trans-Säure schüttelt man mit Äther aus, verdunstet die äther. Lösung, löst den Rückstand in 10 Tln. heißem Wasser, kühlt die Lösung schnell ab, filtriert nach kurzem Stehen und sättigt das Filtrat mit NaCl, wodurch die cis-Säure krystallinisch ausgefällt wird (BAEYER, *A.* **251**, 291, 296). — Blättchen (aus Äther), Tafeln (aus Wasser). Schmilzt nicht beim Erhitzen auf 270°; wird bei schnellem Erhitzen im Reagensglas flüssig, die Schmelze erstarrt aber sofort unter Aufschäumen zu einer krystallinischen Masse, die zum Teil aus Terephthalsäure besteht. Löst sich in etwa 10 Tln. kaltem Wasser, äußerst leicht in heißem Wasser. — Wird in Sodalösung von Kaliumpermanganat sofort unter Bildung von Terephthalsäure oxydiert. Scheidet aus Silberlösung ohne Zusatz von Ammoniak beim Erwärmen

metallisches Silber ab. Lagert sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung in $\Delta^{1.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 786) um. Geht beim Kochen mit Natronlauge in $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (S. 785) über.

b) ***trans-Cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$. *B. und Darst.* s. bei cis-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 786). — Prismen (aus Essigester). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *Z. Kr.* **17**, 467; *A.* **251**, 293; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 647). Schmilzt noch nicht bei 270°; wird bei schnellem Erhitzen im Reagensglas flüssig; die Schmelze erstarrt aber sofort unter Aufschäumen zu einer krystallinischen Masse, die zum Teil aus Terephthalsäure besteht (BAEYER, *A.* **251**, 293). 1 Tl. löst sich in 310 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, mäßig in Äther und Essigester (B.). Molekulare Verbrennungswärme: 845,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 538). — Wird in Sodalösung von Kaliumpermanganat sofort unter Bildung von Terephthalsäure oxydiert (B.). Wird von Natriumamalgam auch bei Gegenwart von Natronlauge nicht weiter reduziert (B.). Lagert sich beim Kochen mit Wasser in $\Delta^{1.5}$-Dihydroterephthalsäure (S. 786) um (B.). Geht beim Kochen mit Natronlauge in $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (S. 785) über (B.). Gibt mit HBr in Eisessig 2.6-Dibrom-trans-hexahydroterephthalsäure (S. 737) (B., HERB, *A.* **258**, 16).

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion des Terephthalsäuredimethylesters in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2942). Aus der trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (s. o.) durch aufeinander folgende Behandlung mit PCl_5 (+ 1 Tropfen $POCl_3$) und Methylalkohol (BAEYER, *A.* **251**, 295). — Prismen (aus Ligroin). F: 77° (BAE.). — Geht beim Erwärmen auf 100° an der Luft, aber nicht im Kohlensäurestrom in Terephthalsäuredimethylester über (BAE., *A.* **251**, 296; BAE., HERB, *A.* **258**, 17). Liefert beim Erhitzen mit Palladiummohr im CO_2-Strom Terephthalsäuredimethylester cis-Hexahydroterephthalsäure-dimethylester (S. 734), etwas trans-Hexahydroterephthalsäure dimethylester (S. 734), sowie Wasserstoff (KNOEVENAGEL, BERGDOLT, *B.* **36**, 2857). Gibt in Chloroform mit 2 At.-Gew. Brom 5.6-Dibrom-trans-cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester (S. 775) (BAE., H., *A.* **258**, 11), mit überschüssigem Brom 2.3.5.6-Tetrabrom-trans-hexahydroterephthalsäure-dimethylester (S. 737) (BAE., H., *A.* **258**, 13).

Diphenylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_6(CO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus der trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (s. o.) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und Phenol (BAEYER, HERB, *A.* **258**, 17). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

2. Dicarbonsäuren $C_9H_{10}O_4$.

1. ***5-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.3), $\Delta^{1.3}$-Dihydrouvitinsäure***[1] $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot HC{<}{CH:C(CO_2H) \atop CH_2\cdot C(CO_2H)}{>}CH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Schmelzen der Methyldihydrotrimesinsäure (Syst. No. 1007) (WOLFF, HEIF, *A.* **305**, 143). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 235—236°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Äther, Chloroform und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entstehen kleine Mengen Uvitinsäure bezw. Trimesinsäure, mehrstündiges Kochen mit 20%iger Natronlauge liefert Uvitinsäure. Reduziert FEHLINGsche Lösung nur sehr langsam. Wird beim Kochen mit Wasser oder Eisenalaunlösung nicht angegriffen. Reduktion mit Natriumamalgam liefert $\Delta^{1(?)}$-Tetrahydrouvitinsäure (S. 776). — $CaC_9H_8O_4 + 3^1/_2$ (?) H_2O. Ist schwerer löslich als das Bariumsalz. — $BaC_9H_8O_4 + 2^1/_2H_2O$. Feine, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

2. ***1.1-Dimethyl-cyclopentadien-(2.4)-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_9H_{10}O_4 = {HC:C(CO_2H) \atop HC:C(CO_2H)}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclopentandiol-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5) (Dioxyapocamphersäure, Syst. No. 1160) durch Destillation im Vakuum oder beim Kochen mit 45%iger Schwefelsäure, ferner beim Kochen mit 10%iger Salzsäure oder auch durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 120—130° (KOMPPA, *A.* **368**, 143). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schwärzt sich bei 235°, sintert und schmilzt bei 242—243°; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen scheinbar unverändert. Unlöslich in Benzol, Chloroform und CS_2, sehr wenig löslich in siedendem Benzol, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — Entfärbt in sodaalkalischer Lösung $KMnO_4$-Lösung sofort. Addiert kein Brom. Liefert bei der Reduktion in Sodalösung mit Natriumamalgam bei

[1]) Bezifferung der Uvitinsäure s. S. 864.

gewöhnlicher Temperatur Isodehydroapocamphersäure (S. 777). — Kupfersalz. Hellgrüner, amorpher Niederschlag. Unlöslich auch in heißem Wasser. — $Ag_2C_9H_8O_4$. Weiße, amorphe Fällung. — Zinksalz. Fällt beim Erwärmen einer Lösung des NH_4-Salzes mit $ZnSO_4$-Lösung aus und löst sich beim Erkalten wieder. — Bleisalz. Weißer amorpher Niederschlag. Unlöslich auch in heißem Wasser.

3. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_4$.

1. *[3-Methyl-cyclohexen-(2)-yliden]-malonsäure* $C_{10}H_{12}O_4$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{CH_2 \cdot\; CH_2}>C:C(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, [3-Methyl-cyclohexen-(2)-yliden]-cyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_7:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 54) und Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4468). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55—57°. Sehr leicht löslich in kaltem Äther, Benzol, heißem Petroläther, heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit 10—15%iger Kalilauge 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Malonsäure. Liefert beim Kochen mit Sodalösung die Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$, vielleicht

```
H2C—C==·C·CO2H
H2C  CH  CO
H2C—C——CH2
```

oder

```
HC—C===C·CO2H
 ‖   CH2  |
 |   CH2  |
CH3·C—CH—CO
```

B. Beim Kochen von [3-Methyl-cyclohexen-(2)-yliden]-cyanessigsäure-äthylester mit 10%iger Sodalösung (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4469). — Krystalle (aus 30%igem Alkohol). F: 147—148,5°. Sehr leicht löslich in kaltem Äther und heißem Alkohol, löslich in heißem und sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol. — Gibt mit 10%iger Kalilauge 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Malonsäure. — Ammoniumsalz. Weiß. F: 160° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_{10}H_9O_3$. Weißer Niederschlag.

Verbindung $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_9O\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen aus dem Silbersalz der Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$ (s. o.) durch Methyljodid; sie werden durch Krystallisieren aus Petroläther getrennt (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4472).

a) Hochschmelzende Form. Sternförmige Krystalle. F: 64—66°. Ist in Petroläther schwerer löslich als die niedrigschmelzende Form.

b) Niedrigschmelzende Form. Warzenförmige Krystalle. F: 37—38,5°.

2. *2.5-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4) (?)* $C_{10}H_{12}O_4$ = $HO_2C\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)}{C(CH_3)\cdot CH_2}>C\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus β.β-Bis-isoamylsulfon-α-methyl-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 682) bei der Verseifung mit 10%iger Natronlauge (POSNER, *B.* **34**, 2663). — Krystalle (aus viel siedendem Wasser oder aus verd. Alkohol). F: 234°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. — Gibt mit Brom in Eisessig eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_4Br_4$, die bei 204° unter Zersetzung schmilzt. — $BaC_{10}H_{10}O_4$ (bei 125°). Glasig amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

3. *4-Methyl-cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2)* $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}{\diagdown CH_2\cdot C\cdot CO_2H}$. *B.* Neben viel lävulinsaurem Natrium durch Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung auf Lävulinsäureäthylester und 5—10 Minuten langes Kochen des Produktes mit Natronlauge (1 : 6) (DUDEN, FREYDAG, *B.* **36**, 947). — Gekreuzte Prismen (aus Methylalkohol oder Eisessig). F: 218° (CO_2-Entwicklung). Löslich in ca. 2700 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur, in 140 Tln. siedendem Wasser, in ca. 1700 Tln. Äther. — Reduziert FEHLINGsche und Silberlösung in der Wärme. Wird auch von Salpetersäure, Soda-Permanganat und Brom leicht oxydiert. Natriumamalgam greift nur langsam unter Bildung einer öligen ungesättigten Säure an. Beim Erwärmen mit Formaldehyd in alkal. Lösung erhält man 1-Methyl-2-methylen-cyclopentadien-(3.5)-carbonsäure-(3)-[β-propionsäure]-(4) (S. 884). Mit Benzoldiazoniumchlorid in alkoh., essigsaurer oder alkal. Lösung entsteht ein bordeauxrotes, flockiges Kuppelungsprodukt, das in Äther mit rotbrauner Farbe ziemlich leicht löslich, in Ligroin unlöslich ist und leicht verharzt. Die wäßr. Lösung der Säure färbt sich bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure gelbgrün und scheidet unter Entwicklung eines widerlichen Geruches nach höheren Fettsäuren ein Öl bezw. Harz ab. — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser leicht löslich. — $BaC_{10}H_{10}O_4$. Gelbliche Krystallmasse.

Dimethylester $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man führt die 4-Methyl-cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) durch Verschmelzen mit PCl_5 in das Chlorid über und gießt die erhaltene klare Lösung in Methylalkohol (DUDEN, FREYDAG, *B.* **36**, 949). — Dickes Öl. Kp: 290°; Kp_{20}: 185°. — Färbt sich mit alkoh. Kali oder Natriumäthylat intensiv rot. — Gibt mit Brom in Chloroform ein Dibromid, das leicht HBr abgibt und in ein Monobromderivat (Nadeln aus Ligroin; F: 67°; färbt sich mit alkoh. Kali fuchsinrot) übergeht.

Monoäthylester $C_{12}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot C_8H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Ansäuern des Kondensationsproduktes aus Lävulinsäureäthylester und Natriumäthylat mit verd. Schwefelsäure und Krystallisierenlassen des ausfallenden Öles aus Ligroin (DUDEN, FREYDAG, *B.* **36**, 948). — Nadeln (aus Ligroin). F: 103—104°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird von wäßr. Alkali leicht verseift. — $AgC_{12}H_{15}O_4$. Weiße Flocken.

4. [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-malonsäure $C_{11}H_{14}O_4$ = $H_2C<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>C:C(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_6:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 59) und Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Diäthylamin (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4473). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 57—58°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Beim 2—3-stdg. Kochen mit 10%iger Kalilauge entsteht 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Malonsäure, bei kurzem Kochen mit 20%iger Kalilauge oder beim Kochen mit 5%iger Sodalösung die Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$, vielleicht

$$CH_3\cdot HC\begin{matrix}H_2C—C{=\!=}C\cdot CO_2H\\ \quad CH \quad CO\\ H_2C—C—CH_2\end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix}HC—C{=\!=\!=}C\cdot CO_2H\\ CH_2\\ CH\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C—CH——CO\end{matrix}$$

B. Bei kurzem Kochen von [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-cyanessigsäureäthylester mit 2%iger Kalilauge oder besser beim Kochen mit 5%iger Sodalösung, wobei die Kochzeit keine Rolle spielt (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4474). — Krystalle (aus Wasser oder 30%igem Alkohol). F: 135—136°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Chloroform. — Gibt mit 10%iger Natronlauge Malonsäure und 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5). — Ammoniumsalz. F: 164° (Zers.). — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Weißes Pulver. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

5. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_4$.

1. ***2-Methyl-5-methoäthenyl-cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), 2-Methyl-5-isopropenyl-Δ^1-tetrahydroisophthalsäure, p-Menthadien-(1.8(9))-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_{12}H_{16}O_4 = \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}>C\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CO_2H)\\CH_2—C(CO_2H)\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dinitril der 2-Methyl-5-methoäthenyl-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.3) (Cyandihydrocarvoncyanhydrin, Syst. No. 1133) bei mehrtägigem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1823). — Platten oder Nadeln (aus Ameisensäure). F: 281—282°. Sublimierbar. Sehr wenig löslich in Benzol, Petroläther, Chloroform, Wasser, ziemlich leicht in Eisessig, löslich in absol. Alkohol. $[\alpha]_D^{19,5}$: —172,8° (in absol. Alkohol; 0,3995 g zu 25 ccm gelöst). — Liefert mit Natriumamalgam 2-Methyl-5-isopropenyl-hexahydroisophthalsäure (S. 780).

2. ***Tricyclodecandicarbonsäure (?)*** $C_{12}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ H_2C———CH\cdot CH———CH_2\end{matrix}$ (?)[1].

Tetrabrom-tricyclodecan-dicarbonsäure-dimethylester (?), [Dicyclopentadiendicarbonsäure-dimethylester]-tetrabromid $C_{14}H_{16}O_4Br_4 = C_{10}H_{10}Br_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. B. Aus dem Dicyclopentadien-dicarbonsäure-dimethylester (S. 909) in Chloroform mit 2 Mol.-Gew. Brom (THIELE, *B.* **34**, 70). — Krystallpulver (aus Essigester). Zersetzt sich von 140° ab und schmilzt bei 180—185°.

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von GRIGNARD, BELLET, COURTOT (*A. ch.* [9] **4**, 56) und von COURTOT (*A. ch.* [9] **4**, 75).

6. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{32}O_4$.

1. ***α-Dicamphandisäure*** $C_{20}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot C_9H_{15} \cdot C_9H_{15} \cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2478) wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man α-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) in Toluollösung mit Natrium erhitzt und das Reaktionsgemisch mit Wasser behandelt; das Anhydrid liefert mit warmer Natronlauge das Natriumsalz der α-Dicamphandisäure (ODDO, *G.* **27** I, 193). — Säuren scheiden aus den Alkalisalzlösungen das Anhydrid ab. — $Ag_2C_{20}H_{30}O_4$. Gelatinöser Niederschlag. Bei 100° entweicht daraus Anhydrid.

2. ***β-Dicamphandisäure*** $C_{20}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot C_9H_{15} \cdot C_9H_{15} \cdot CO_2H$. Existiert in zwei anscheinend diastereoisomeren Formen.

a) Höherschmelzende Form, „trans-"β-Dicamphandisäure. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man α-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) in Toluollösung mit Natrium erhitzt und das Reaktionsgemisch mit Wasser behandelt (ODDO, *G.* **27** I, 188). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Monoklin (LA VALLE, *G.* **27** I, 188). F: 265—266°; sehr wenig löslich in Benzol; $[\alpha]_D^{18,6}$: + 90,6° (in 2,25%iger alkoh. Lösung) (O.). — Wird, in Natronlauge gelöst, durch Essigsäureanhydrid nicht verändert; beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 125° entsteht das Anhydrid der „cis"-β-Dicamphandisäure (O.). — $KC_{20}H_{31}O_4 + C_{20}H_{32}O_4$. Nadeln (aus Alkohol); schwer löslich in siedendem Wasser (O.). — $Ag_2C_{20}H_{30}O_4$. Niederschlag (O.).

b) Niedrigerschmelzende Form, „cis"-β-Dicamphandisäure. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2478) entsteht bei 2-stdg. Erhitzen der „trans"-β-Dicamphandisäure mit Acetylchlorid auf 125°; man löst es in warmer, alkoholhaltiger Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl (ODDO, *G.* **27** I, 191). — Schuppen (aus Ligroin). F: 178—180°. Schwer löslich in Ligroin. Beim Versetzen der Lösung in Alkali mit Essigsäureanhydrid fällt das Anhydrid aus. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr.

7. Dicarbonsäure $C_{26}H_{44}O_4 = C_{24}H_{42}(CO_2H)_2$ (aus Cholesterin bei der Kalischmelze)

s. Syst. No. 4729c unter den im Anschluß an Cholesterin angeordneten Umwandlungsprodukten des Cholesterins.

8. Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4 = C_{25}H_{44}(CO_2H)_2$.

Dicarbonsäure $C_{27}H_{45}O_4Cl = C_{25}H_{43}Cl(CO_2H)_2$ (aus β-Chlor-cholestanon) s. Syst. No. 4729c unter den im Anschluß an Cholesterin angeordneten Umwandlungsprodukten des Cholesterins.

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

Physikalische Eigenschaften aromatischer Dicarbonsäuren. Lösungs- und Neutralisationswärme: COLSON, *A. ch.* [6] **8**, 282. — Absorptionsspektrum: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 263; *C.* **1904** II, 935; HARTLEY, HEDLEY, *Soc.* **91**, 314. Verbrennungswärme: STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 138; STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 418. — Elektrisches Leitvermögen aromatischer Dicarbonsäuren bezw. ihrer Derivate: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 357 ff.; *Ph. Ch.* **3**, 376; BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 397; WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 153; **23**, 298, 310, 317, 600, 631; SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 210, 260; SÜSS, *M.* **26**, 1336; CHANDLER, *Am. Soc.* **30**, 713. Elektrisches Leitvermögen phenylierter aliphatischer Dicarbonsäuren (Benzylmalonsäure u. dgl.): BISCHOFF, WALDEN, *B.* **23**, 1955, 1956; WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 452, 460, 467, 476, 488, 503. Affinitätsbestimmungen an Benzoldicarbonsäuren mit Hilfe von Indicatoren: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 105. Salzbildung der Benzoldicarbonsäuren mit Anilin: GRAEBE, *B.* **32**, 1991. Krystallwassergehalt der Salze von Benzoldicarbonsäuren: SALZER, *B.* **30**, 1496; *C.* **1898** I, 209.

Chemisches Verhalten aromatischer Dicarbonsäuren. Hydrierung der Benzoldicarbonsäuren: BAEYER, *B.* **19**, 1803; *A.* **245**, 108; **251**, 257; **258**, 145; **269**, 145; **276**, 258; THIELE, *A.* **306**, 130; PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 301; ABATI, DE BERNARDINIS, *G.* **36** II. 824; A., MINERVA, *G.* **38** I, 824. Vergleichende Untersuchung über die elektrolytische Reduktion aromatischer Dicarbonsäuren: METTLER, *B.* **39**, 2935. — Verhalten der Benzoldicarbonsäuren im Organismus des Hundes: PORCHER, *Bio. Z.* **14**, 351; POHL, *Bio. Z.* **16**, 68.

Untersuchungen und theoretische Betrachtungen über die Esterbildung aus im Kern substituierten aromatischen Dicarbonsäuren: V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 3147; V. M., *B.* **28**, 183; WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **28**, 1468; V. M., *B.* **29**, 839 Anm. 4; RUPP, *B.* **29**, 1625; R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 787; W., *M.* **18**, 629; W., LIPSCHITZ, *M.* **21**, 787; GRAEBE, *B.* **33**, 2026; MARCKWALD, MC KENZIE, *B.* **34**, 486; MC K., *Soc.* **79**, 1135;

W., *B.* **34**, 680; *M.* **23**, 357, 358; W., GLOGAU, *M.* **24**, 915, 936; KAHN, *B.* **35**, 3875. Geschwindigkeit der Verseifung der Ester von Benzoldicarbonsäuren durch methylalkoholische Kalilauge: KAUFLER, THIEN, *B.* **40**, 3259.

1. Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. ***Benzol-dicarbonsäure-(1.2), o-Phthalsäure, Phthalsäure*** $C_8H_6O_4$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Bildung.

Die Säure bezw. ihr Anhydrid, das Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479), wird erhalten: Bei der Oxydation von o-Xylol mit Permanganat (NOELTING, *B.* **18**, 2687; CLAUS, PIESZCEK, *B.* **19**, 3084). Bei der Oxydation von o-Xylylenglykol mit Kaliumpermanganat (HESSERT, *B.* **12**, 647). Bei der Oxydation von o-Phthaldialdehyd mit Chromsäure in der Kälte (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 361). Bei der Oxydation von o-Toluylsäure mit alkal. Permanganatlösung (WEITH, *B.* **7**, 1057; CLAUS, PIESZCEK, *B.* **19**, 3085). Beim Schmelzen von o-Toluylsäure mit Ätzkali und Bleidioxyd bei 220—230°, neben kleinen Mengen einer braunen, bei 270—280° schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Säure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 799). Bei der Oxydation von o-Toluylsäure mit Salpetersäure (PICCARD, *B.* **12**, 579). Beim Erhitzen von $1^1.1^1.1^1$-Trichlor-o-tolunitril mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr (GABRIEL, WEISE, *B.* **20**, 3198). Bei der Oxydation von Pseudophenylessigsäure
HC:CH·CH╲
HC:CH·CH╱ >CH·CO_2H (S. 507), mit Kaliumpermanganat, neben Benzaldehyd, Terephthalsäure, Benzoesäure und trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 995). Beim Erhitzen von Phthalonsäure (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 54), neben o-Phthalaldehydsäure (Syst. No. 1289) bezw. deren Anhydrid (Syst. No. 2510) und Diphthalyl (Syst. No. 2769) (GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 370). Aus Phthalonsäure oder aus dem Imid des Phthalonsäure-monoamids $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot CO\cdot NH_2$ und alkal. Hypobromitlösung (GLOGAU, *M.* **25**, 394). Beim Erhitzen der Verbindung $C_9H_4O_5N_2$ (Bd. VII, S. 726) auf 170° (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 547). Beim Kochen von Naphthalin-tetrachlorid-(1.2.3.4) mit Salpetersäure (LAURENT, *A. ch.* [2] **61**, 113; **74**, 26; *A.* **19**, 41; **35**, 291; **41**, 108; MARIGNAC, *A.* **38**, 14; **42**, 215; P. DEPOUILLY, E. DEPOUILLY, *Bl.* [2] **4**, 11; *Z.* **1865**, 507; HAEUSSERMANN, *J.* **1877**, 763, 1158; E. FISCHER, *B.* **11**, 738). Beim Leiten von mit Luft gemischten Naphthalindämpfen über erhitzte Kohle oder Torf (DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750). Beim Erhitzen von Naphthalin mit verd. Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 130° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **202**, 215; vgl. BOSWELL, *C.* **1907** II, 68). Bei der elektrolytischen Oxydation von Naphthalin in Eisessig und Schwefelsäure bei 85° (PANCHAUD DE BOTTENS, *Z. El. Ch.* **8**, 673). Beim Erhitzen von Naphthalin mit Schwefelsäuremonohydrat in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbersulfat über 300° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 91202; *Frdl.* **4**, 164; BRUNCK, *B.* **33**, Sonderheft, S. LXXX; vgl. auch BREDIG, BROWN, *Ph. Ch.* **46**, 502). Beim Erhitzen von Naphthalin mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart der Oxyde seltener Erden über 300° (DITZ, *Ch. Z.* **29**, 581). Aus Naphthalin in 15 bis 20%iger Schwefelsäure und Cerisulfat bei 45—60° (Höchster Farbw., D. R. P. 158609; *C.* **1905** I, 841). Aus Naphthalin durch elektrolytische Oxydation in 20%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Cerosulfat bei 40—60° (Höchster Farbw., D. R. P. 152063; *C.* **1904** II, 71). Durch elektrolytische Oxydation von Naphthalin in schwefelsäurehaltiger Chromsulfatlauge (DARMSTÄDTER, D. R. P. 109012; *Frdl.* **5**, 664; vgl. dagegen LE BLANC, *Z. El. Ch.* **7**, 292). Beim Behandeln von Naphthalin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (SCHEIBLER, *B.* **1**, 125; LOSSEN, *A.* **144**, 73). Beim Erhitzen von Naphthalin mit Mangandioxyd und verd. Schwefelsäure (Lo., *A.* **144**, 77). Beim Erhitzen von Naphthalin mit Kaliumpermanganat und Wasser (Lo., *A.* **144**, 71; TSCHERNIAC, D. R. P. 79693; *Frdl.* **4**, 162; GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 369; vgl. auch GR., *B.* **29**, 2806 Anm.). Durch Oxydation von Naphthalin mit Calciumpermanganat in Wasser (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1805). Beim Erhitzen von 1-Nitro-naphthalin mit Alkalien (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 136410; *C.* **1902** II, 1371) oder mit Alkalien und oxydierend wirkenden Metalloxyden (Kupferoxyd, Eisenoxyd usw.) (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 140999; *C.* **1903** I, 1106). Durch Einw. alkal. Kaliumpermanganatlösung auf α-Naphthol (unter Kühlung) und weitere Oxydation der filtrierten und angesäuerten Flüssigkeit mit Mangandioxyd (HENRIQUES, *B.* **21**, 1608). Beim Erhitzen von α- oder β-Naphthol mit Alkalien und oxydierend wirkenden Metalloxyden (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 138790, 139956; *C.* **1903** I, 546, 857). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbernitrat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 91202; *Frdl.* **4**, 164). Beim Erhitzen von 4-Nitro-naphthol-(1) oder 1-Nitro-naphthol-(2) mit Alkalien (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 136410; *C.* **1902** II, 1371) oder mit Alkalien und oxydierend wirkenden Metalloxyden (Basler

Chem. Fabr., D. R. P. 140999; *C.* **1903** I, 1106). Beim Erhitzen von α- oder β-Naphthalinsulfonsäure mit Alkalilauge, Kupferoxyd und Natriumchlorat auf 260—270° unter Druck (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 140999; *C.* **1903** I, 1106). Beim Erhitzen von 1-Oxy-naphthalinsulfonsäure-(4) mit Alkalilauge und Mangandioxyd auf 240—260° unter Druck (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 140999; *C.* **1903** I, 1106). Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Alkalilauge und Bariumperoxyd auf 240—250° unter Druck (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 140999; *C.* **1903** I, 1106). Beim Erhitzen von 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Naphthionsäure) mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilberoxyd (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 91202; *Frdl.* **4**, 164). Bei der Oxydation von Diphenylenketon oder von Diphensäure mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* **11**, 213). Beim Erhitzen von Phenanthren mit Schwefelsäuremonohydrat in Gegenwart von Quecksilber über 300° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 91202; *Frdl.* **4**, 164). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit 3—4 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 270° (WEITH, BINDSCHEDLER, *B.* **7**, 1107). Bei der Oxydation von Alizarin mit Salpetersäure (WOLFF, STRECKER, *A.* **75**, 12; vgl. SCHUNCK, *A.* **66**, 193). Bei der Oxydation von Purpurin mit kochender Salpetersäure (W., ST., *A.* **75**, 25). Bei der Oxydation von Purpurin in alkal. Lösung durch den Luftsauerstoff im Licht oder durch Kaliumferricyanid (DRALLE, *B.* **17**, 376).

Phthalsäure entsteht neben CO_2, Ameisensäure, Benzoesäure und anderen Produkten bei der Oxydation von Benzol mit Braunstein und Schwefelsäure (5 Tl. konz. Schwefelsäure + 1 Tl. Wasser) in der Kälte (CARIUS, *A.* **148**, 51, 60). Neben CO_2, Ameisensäure und Terephthalsäure (OUDEMANS, *Z.* **1869**, 85) beim Erwärmen von Benzoesäure mit Braunstein und Schwefelsäure (3 Tl. konz. Schwefelsäure + 1 Tl. Wasser) im Wasserbade (CA., *A.* **148**, 72).

Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Kaliumferrocyanid und Schwefelsäure oder besser mit Ameisensäure und Schwefelsäure (GUYARD, *Bl.* [2] **29**, 247). Durch Diazotieren von o-Amino-benzonitril in Gegenwart von Salzsäure und Eintragen der filtrierten Lösung in siedende Kaliumcuprocyanidlösung entsteht Phthalsäure-dinitril (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 630), welches durch Kochen mit konz. Salzsäure in Phthalsäure übergeführt werden kann (POSNER, *B.* **30**, 1699).

Technische Darstellung der Phthalsäure.

Man erhitzt 4 g Quecksilber mit 120 kg Schwefelsäuremonohydrat, bis die Schwefelsäure abdestilliert ist, und läßt eine durch 3-stdg. Rühren von 350 kg Naphthalin mit 3675 kg konz. Schwefelsäure (66° Bé) und 1050 kg rauchender Schwefelsäure (23% SO_3-Gehalt) bereitete Lösung in Portionen von je 22 Liter zufließen, wobei man die Heizung so reguliert, daß je 22 Liter in 13—17 Minuten abdestillieren; das überdestillierte Phthalsäureanhydrid wird zentrifugiert, gewaschen, getrocknet und destilliert (WINTELER, *Ch. Z.* **32**, 603). Das Anhydrid läßt sich durch Behandlung mit heißem Wasser (MARIGNAC, *A.* **42**, 216), oder Lösen in verd. Alkalilauge und Fällen der alkal. Lösung mit Salzsäure (GRAEBE, *B.* **29**, 2802) in Phthalsäure überführen. — Zur Darstellung des Phthalsäureanhydrids durch Leiten der mit Luft gemischten Naphthalindämpfe über auf 150—300° erhitzte Kohle oder Torf vgl. DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750.

Physikalische Eigenschaften.

Monokline (MUTHMANN, RAMSAY, *Z. Kr.* **17**, 74; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 722; vgl SCHEIBLER, *B.* **1**, 125) Tafeln (aus heißem Wasser). Ätzfiguren an Phthalsäurekrystallen: GAUBERT, *C. r.* **143**, 1171. Schmilzt (im zugeschmolzenen Röhrchen) bei 191° (VAN DE STADT, *Ph. Ch.* **41**, 358). Beim Erhitzen im offenen Röhrchen ist infolge Zerfalls der Phthalsäure in Wasser und Anhydrid eine genaue Schmelzpunktsbestimmung nicht möglich (vgl. dazu LOSSEN, *A.* **144**, 76; CARIUS, *A.* **148**, 62; ADOR, *A.* **164**, 230 Anm.; GRAEBE, *A.* **238**, 321 Anm.; *B.* **29**, 2803; HOWE, *Am.* **18**, 390; *C.* **1896** II, 30; WHEELER, *C.* **1897** I, 236; BANCROFT, *C.* **1899** I, 1058; BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 995; VAN DE STADT, *Ph. Ch.* **41**, 358). Verdampfung und Sublimation im Hochvakuum: HANSEN, *B.* **42**, 214. D_4 (fest): 1,585—1,593 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1071). 100 Tle. Wasser lösen bei 11,5° 0,77 Tle. (CARIUS, *A.* **148**, 63), bei 14° 0,54 Tle. und bei 99° 18 Tle. (GRAEBE, *A.* **238**, 321). Wärmetönung beim Lösen der Phthalsäure in Wasser: COLSON, *A. ch.* [6] **8**, 284. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 18° 11,7 Tle. (GR., *B.* **29**, 2803), bei 15° 10,08 Tle.; 100 Tle. 90 vol.%igen Alkohols lösen bei 15° 11,70 Tle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* [2] **29**, 247). 100 Tle. Äther lösen bei 15° 0,684 Tle. Säure (BOU.). Unlöslich in Chloroform (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 53). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 287. Absorptionsspektrum: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 264; *C.* **1904** II, 935; HARTLEY, HEDLEY, *Soc.* **91**, 315. Fluorescenzspektrum in alkoh. Lösung: STARK, R. MEYER, *C.* **1907** I, 1526. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 779,3 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 223), 771,9 (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 138), 773,2 (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 418), bei konstantem Druck: 771.6 (ST., KL., LA.), 772,9 (ST.). Spezifische Wärme: HESS, *Ann. d. Physik* [N. F.] **35**, 425.

Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 334. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,21 \times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. ch.* **3**, 376), bei 17° $1,25 \times 10^{-3}$ (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **23**, 57), bei 0°: $1,18 \times 10^{-3}$ (KORTRIGHT, *Am.* **18**, 369). Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante der Phthalsäure durch Ermittlung des Grades der Farbveränderung von Methylorangelösung vgl. VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 164; SALM, *Ph. Ch.* **63**, 105. Leitfähigkeit und Dissoziation bei Verdünnungen von 64 bis 2048 Liter pro 1 Mol. und Temperaturen zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **42**, 531. Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $1,7 \times 10^{-6}$ (durch Rohrzuckerinversion bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 246), bei 25°: $3,1 \times 10^{-6}$ (durch Verteilung bestimmt), $3,9 \times 10^{-6}$ (durch Leitfähigkeit bestimmt) (CHANDLER, *Am. Soc.* **30**, 713). Leitfähigkeit in alkoh. Lösung: GODLEWSKI, *C.* **1904** II, 1275. Leitfähigkeit in verflüssigtem Chlorwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 1421. Geschwindigkeit der Absorption von Ammoniakgas durch feste Phthalsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 309. Wärmetönung bei der Neutralisation der Phthalsäure mit Natronlauge: COLSON, *A. ch.* [6] **8**, 283. Über die festen Phasen, welche im System Phthalsäure-Bariumhydroxyd-Wasser auftreten können, vgl. ALLAN, *Am. Soc.* **31**, 1061. Salzbildung der Phthalsäure mit Aminen s. S. 797.

Chemisches Verhalten.

Vgl. auch die Reaktionen, welche mit Phthalsäuredichlorid (S. 805) und Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) ausgeführt wurden.

Phthalsäure geht beim Erhitzen schon unterhalb ihres Schmelzpunktes unter Wasserabspaltung zum Teil in ihr Anhydrid über (LAURENT, *A. ch.* [2] **61**, 114; *A.* **19**, 42; MARIGNAC, *A.* **42**, 216; CARIUS, *A.* **148**, 62); diese Umwandlung erfolgt vollständig bei längerem Erhitzen auf 230° (CA., *A.* **148**, 62). Phthalsäure spaltet bei der Einw. von siedendem Glycerin kein CO_2 ab (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). Beim Erhitzen mit Bimsstein über den Schmelzpunkt liefert Phthalsäure neben Phthalsäureanhydrid wenig Benzol und verbrennt zum Teil zu CO_2 und H_2O (OE. DE CO., RAY., *C.* **1903** II, 1330). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 687.

Phthalsäure wird beim Erwärmen mit Chromsäuregemisch vollständig oxydiert (FITTIG, BIEBER, *A.* **156**, 242). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr. Schwefelsäure die trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure (METTLER, *B.* **39**, 2941). Reduziert man Phthalsäure mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung unter Kühlung, so wird trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure gebildet (BAEYER, *A.* **269**, 189). Bei der Reduktion von Phthalsäure in Sodalösung mit Natriumamalgam wurden erhalten: $\Delta^{1.3}$-Dihydrophthalsäure, $\Delta^{1.4}$-Dihydrophthalsäure, $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure, cis-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure, Δ^{2}-Tetrahydrophthalsäure, Δ^{3}-Tetrahydrophthalsäure und trans-Δ^{4}-Tetrahydrophthalsäure (BA., ASTIÉ, *A.* **258**, 188, 198; BA., *A.* **269**, 194; ABATI, DE BERNARDINIS, *G.* **36** II, 824; AB., *C.* **1906** II, 887; AB., MINERVA, *G.* **38** I, 161, 163). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Phthalsäure in komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Ni_2O_3 entstehen trans-Hexahydrophthalsäure, Methan und Benzoesäure (IPATJEW, PHILIPOW, *B.* **41**, 1003; Ж. **40**, 503; *C.* **1908** II, 1098). Beim Leiten von Phthalsäuredämpfen über erhitzten Zinkstaub wird Benzaldehyd gebildet (BA., *A.* **140**, 296). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit der 3-fachen Menge Zinkstaub auf 350—400° entstehen neben Phthalsäureanhydrid CO_2, Wasserstoff, Wasser und Benzol (HÉBERT, *Bl.* [4] **5**, 17).

Bei mehrstündigem Einleiten von Chlor in die kalte Lösung von Phthalsäure in überschüssigem Alkali entsteht 4-Chlor-phthalsäure (AUERBACH, *Ch. Z.* **4**, 407; *J.* **1880**, 862)[1]. Zur Einw. von Brom auf Phthalsäure vgl. FAUST, *A.* **160**, 62; v. PECHMANN, *B.* **12**, 2126; GUARESCHI, *G.* **18**, 10, 13. Beim Erhitzen von Phthalsäure mit rauchender Schwefelsäure und Brom oder Jod erhält man das Anhydrid der Tetrabrom- bezw. Tetrajodphthalsäure (RUPP, *B.* **29**, 1633, 1634; vgl. JUVALTA, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 94). Jod wirkt auf phthalsaures Silber bei 120° langsam ein und erzeugt AgI, $AgIO_3$ und Phthalsäureanhydrid (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* **15**, 460). Beim Behandeln von Phthalsäure mit Salpeterschwefelsäure erhält man 3-Nitro-phthalsäure (FAUST, *A.* **160**, 57) und 4-Nitro-phthalsäure (MILLER, Ж. **10**, 192; *A.* **208**, 225). Bei der Nitrierung mit höchst konz. Salpetersäure bei 30° entstehen 49,5% 3-Nitro-phthalsäure und 50,5% 4-Nitro-phthalsäure (HUISINGA, *R.* **27**, 277). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Phthalsäure entsteht Phthalsäureanhydrid (H. MEYER, *M.* **22**, 437). Phthalsäure löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen im Wasserbade; beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Verbindung $C_8H_6O_4 + H_2SO_4$ (S. 796) ab (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 352). Phthalsäure ist gegen heiße überschüssige konz. Schwefelsäure recht beständig; sie liefert erst bei längerem Erhitzen mit einem großen Überschuß an konz. Schwefelsäure neben CO_2 und SO_2 Phthalsäure-sulfonsäuren, Benzoesäure-sulfonsäuren und

[1] Vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 75, 81.

Benzolsulfonsäure (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C.* **1903** II, 1330; *C. r.* **136**, 817, 1070). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit überschüssigem SO_3 im geschlossenen Rohr auf 105° wird Phthalsäure-sulfonsäure-(4) gebildet (LOEW, *A.* **143**, 257; vgl. RÉE, *A.* **233**, 217, 219). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit PCl_5 entstehen Phthalsäuredichlorid (H. MÜLLER, *Z.* **1863**, 257; *J.* **1863**, 393; WISCHIN, *A.* **143**, 259) und Phthalsäureanhydrid (WISCHIN). Bei der Einw. von P_2O_5 auf eine Lösung von Phthalsäure in Phenol, Anisol oder Veratrol wird *Phthalsäureanhydrid gebildet* (BAKUNIN, *G.* **30** II, 361).

Beim Erhitzen von saurem Ammoniumphthalat entsteht Phthalimid (Syst. No. 3207) (LAURENT, *A. ch.* [2] **61**, 121; *A.* **41**, 110). Auch beim Erhitzen von Phthalsäure mit Ammoniumrhodanid auf 150—160°, oder mit Kaliumrhodanid auf 200° wird Phthalimid gebildet (ASCHAN, *B.* **19**, 1398, 1401). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit Ätznatron auf über 300° wird Benzoesäure gebildet (GRAEBE, *B.* **29**, 2807). Phthalsäure zerfällt beim Glühen mit Calciumhydroxyd in Benzol und CO_2 (MARIGNAC, *A.* **42**, 217). Beim Erhitzen von saurem phthalsaurem Calcium auf 140° wird Phthalsäureanhydrid gebildet (SALZER, *B.* **30**, 1497). Bei der trocknen Destillation von neutralem phthalsaurem Calcium entstehen hauptsächlich Benzophenon und Benzol, daneben in kleinen Mengen 9-Phenyl-fluoren (Bd. V, S. 720) und eine Verbindung $[(C_{13}H_{10})_x ?]$ vom Schmelzpunkt 243—244° (MILLER, Ж. **11**, 258; *B.* **12**, 1489); in nicht unbeträchtlicher Menge entsteht auch Anthrachinon (PANAOTOVITS, *B.* **17**, 313). Erhitzt man neutrales phthalsaures Calcium mit 1/2 Mol.-Gew. Calciumhydroxyd auf 330—350°, so werden Benzoesäure und CO_2 gebildet (P. DEPOUILLY, E. DEPOUILLY, *Bl.* [2] **3**, 163; *A. Spl.* **4**, 128). Beim Kochen von phthalsaurem Natrium mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung entsteht unter CO_2-Entwicklung o-Hydroxymercuri-benzoesäure-anhydrid $\left[C_6H_4{<}{}^{Hg}_{CO}{>}O\right]_x$ (Syst. No. 2354) (PESCI, *R. A. L.* [5] **10** I, 363).

Phthalsaures Silber liefert mit Methyljodid bezw. Äthyljodid Phthalsäure-dimethylester bezw. -diäthylester (GRAEBE, *B.* **16**, 860; vgl. R. MEYER, *B.* **28**, 1577; R. MEY., JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 787). Beim Verreiben von phthalsaurem Silber mit Benzyljodid erfolgt Erwärmung, und es entsteht Phthalsäure-dibenzylester; wendet man feuchtes Benzyljodid an, so wird Phthalsäure-monobenzylester gebildet (R. MEYER, *B.* **28**, 1577; R. MEY., JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 781). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Phthalsäure entsteht Phthalsäure-diäthylester (GRAEBE, BORN, *A.* **142**, 344 Anm.). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit 2 Mol.-Gew. Benzylalkohol wird Phthalsäure-dibenzylester gebildet (BISCHOFF, VON HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4092). Phthalsäure wirkt in der Hitze auf Hydroxylverbindungen, z. B. auf Menthol bei 240—270°, wasserentziehend infolge primärer Bildung von sauren Estern, welche bei höherer Temperatur in neutrale Ester und ungesättigte Verbindungen zerfallen: ZELIKOW, Ж. **34**, 722, 726; *C.* **1903** I, 162. Beim Erhitzen von Phthalsäure mit o-Kresol in Gegenwart von Borsäure auf 170—180° entsteht 2-[2-Oxy-3-methylbenzoyl]-benzoesäure $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$; mit m-Kresol in Gegenwart von Borsäure erhält man neben 2-[2-Oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure das Dimethylfluoran der Formel I (Syst. No. 2751); mit p-Kresol in Gegenwart von Borsäure werden 2-[6-Oxy-

I. [Strukturformel: Dimethylfluoran mit CO, O, C, O, CH_3, CH_3]   II. [Strukturformel: Dimethylfluoran mit CO, O, C, O, CH_3, CH_3]

3-methyl-benzoyl]-benzoesäure und das Dimethylfluoran der Formel II (Syst. No. 2751) gebildet (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1635, 1636, 1637). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit α-Naphthol, Borsäure und konz. Schwefelsäure auf 160—165° entsteht vorwiegend 9-Oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 367) (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 549). Darst. eines roten Schwefelfarbstoffs durch Verschmelzen von Phthalsäure mit Resorcin und Schwefel bei 250—280°: WICHELHAUS, *B.* **40**, 128. Darst. von Farbstoffen durch Kondensation von Phthalsäure mit Phenolen oder aromatischen Aminen in Gegenwart von Aldehyden: ZIEGLER, D. R. P. 212796; *C.* **1909** II, 774. Phthalsäure-diäthylester liefert beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Aceton in Gegenwart von Natriumäthylatlösung das Dinatriumsalz der ω-Acetyl-acetophenon-carbonsäure-(2) $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 1316), welches, in wäßr. Lösung mit Salzsäure versetzt, in α.γ-Diketo-β-acetyl-hydrinden $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}CH \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 868) übergeht (SCHWERIN, *B.* **27**, 104). Mit Methyl-äthyl-keton kondensiert sich Phthalsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylatlösung zu der Natriumverbindung des α.γ-Diketo-β-propionyl-hydrindens (SCHW., *B.* **27**, 109). Mit Acetophenon liefert der Diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylatlösung das Dinatriumsalz der ω-Benzoyl-acetophenon-carbonsäure-(2), welches mit verd. Salzsäure α.γ-Diketo-β-benzoylhydrinden liefert (SCHW., *B.* **27**, 106). Bei der Einw. von Äthylacetat auf ein Gemisch

aus Phthalsäure-diäthylester und Natrium oder Natriumäthylat entsteht die Natriumverbindung des α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylesters (Syst. No. 1319) (WISLICENUS, *B.* **20**, 593; *A.* **246**, 349). Beim Kochen von Phthalsäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ (KOENIGS, HOERLIN, *B.* **26**, 817) oder beim Schütteln einer Lösung von neutralem phthalsaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 482) entsteht fast quantitativ Phthalsäureanhydrid. Beim Erwärmen von Phthalsäure mit Borsäure-essigsäure-anhydrid wird Borsäure-phthalsäure-anhydrid $[C_6H_4(CO\cdot O)_2]_3B_2$ (S. 805) gebildet (PICTET, GELEZNOFF, *B.* **36**, 2224). Bei gelindem Erwärmen von Phthalsäure mit Acetylchlorid erhält man Phthalsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *B.* **10**, 326). Beim Erhitzen von phthalsaurem Natrium mit Chloressigsäureäthylester entsteht Phthalyl-bis-glykolsäureäthylester (S. 803) (SENFF, *A.* **208**, 273). Aus Phthalsäurediäthylester, Propionsäureäthylester und Natrium entstehen die Natriumverbindung des α.γ-Diketo-β-methyl-hydrindens (Bd. VII, S. 703) und Kohlensäurediäthylester (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 81). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit Propionitril im geschlossenen Rohr auf 180—200° resultiert Phthalimid (MATHEWS, *Am. Soc.* **18**, 680; **20**, 654). Phthalsäure-diäthylester liefert bei der Einw. von Benzylcyanid in Gegenwart von Natriumäthylat 3-[α-Cyan-benzal]-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C:C(CN)\cdot C_6H_5\\ \quad >O \\ CO\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2619) (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 330). Beim Kochen von Phthalsäure-diäthylester mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure-diäthylester in absol.-alkoh. Lösung entsteht (neben viel Succinylobernsteinsäure-diäthylester) 1.4-Dioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester (Syst. No. 1166); bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat wurde einmal in geringer Menge eine Verbindung $C_{12}H_8O_6$ (S. 798) erhalten (SCHWERIN, *B.* **27**, 112). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit Äthylendicyanid im geschlossenen Rohr auf 200° erhält man Phthalimid neben Succinimid (MA., *Am. Soc.* **20**, 656). Phthalsäure-diäthylester kondensiert sich mit Glutarsäure-diäthylester in Gegenwart von Natrium und wenig Alkohol zu α.α'-Phthalyl-glutarsäure-diäthylester $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \quad >CH_2\\ CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 1357) (DIECKMANN, *B.* **32**, 2230). Durch Behandeln von phthalsaurem Kalium mit Chlorameisensäureäthylester in Alkohol und Zersetzen des Produktes mit Wasser wird Phthalsäure-monoäthylester gebildet (R. OTTO, W. OTTO, *Ar.* **228**, 514). Einw. von Ammoniumrhodanid und von Kaliumrhodanid auf Phthalsäure s. S. 794.

Bei der Einw. von flüssigem Methylamin auf Phthalsäure entsteht $C_8H_6O_4 + 2CH_3\cdot NH_2$ (S. 797) (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1411). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit Allylsenföl erhält man N-Allyl-phthalimid (Syst. No. 3210) (MOINE, *J.* **1886**, 558; KAY, *B.* **26**, 2850). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Phthalsäure mit Anilin oder einer wäßr. Lösung von phthalsaurem Natrium mit salzsaurem Anilin entsteht ein Salz $C_8H_6O_4 + C_6H_5\cdot NH_2$ (Syst. No. 1598) (Unterschied von Isophthalsäure und Terephthalsäure) (GRAEBE, *B.* **29**, 2803; GR., BUENZOD, *B.* **32**, 1992). Beim Vermischen von Phthalsäure mit 2,5 Mol.-Gew. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur wird Phthalanilsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1618) gebildet (TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 602). Beim Schmelzen von Phthalsäure mit Anilin entsteht Phthalanil $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3210) (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 188; *A.* **68**, 33). Phthalanil bildet sich auch beim Erhitzen von Phthalsäure mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Eisessig im Wasserbade (TI., CR., *Am.* **37**, 598), beim Erhitzen von phthalsaurem Natrium mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 200° (DUNLAP, CUMMER, *Am. Soc.* **25**, 618) sowie beim Eintragen von etwas Natrium in die erwärmte Mischung von 1 Mol.-Gew. Phthalsäure-diäthylester und 1 Mol.-Gew. Anilin (HJELT, *Öf. Fi.* **29**, 163; *J.* **1887**, 1536). Phthalanil wird auch beim Erhitzen von Phthalsäure mit Phenylisocyanat gebildet (HALLER, *C. r.* **114**, 1326). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit Thiocarbanilid auf 170° entstehen H_2S, CO_2, Anilin, Phenylsenföl, Phthalsäureanhydrid und als Hauptprodukt Phthalanil (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 187). Bei der Destillation von Phthalsäure mit p-Toluidin wird N-p-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) gebildet (MICHAEL, *B.* **10**, 579). Darst. roter Farbstoffe durch Erhitzen von Phthalsäure mit N-alkylierten m-Phenylendiaminen, z. B. mit Tetramethyl-m-phenylendiamin und Salzsäure, mit oder ohne $ZnCl_2$, unter Druck: MAJERT, D. R. P. 61867; *Frdl.* **3**, 187. Beim Erhitzen von Phthalsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung entstehen N.N'-Phthalyl-N-phenyl-hydrazin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3591) und als Hauptprodukt N'.N'-Phthalyl-N-phenyl-hydrazin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3219) (HENRIQUES, *B.* **21**, 1618). Phthalsäurediäthylester reagiert beim Erhitzen mit Chinaldin in Gegenwart von Natrium im Wasserbade unter Bildung von Chinophthalon

(Chinolingelb) $C_6H_4<\frac{CO}{CO}>CH\cdot C_9H_6N$ (Syst. No. 3228) (EIBNER, LANGE, *A.* **315**, 346; vgl. EI., MERKEL, *B.* **37**, 3006).

Die Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumjodid auf Phthalsäurediäthylester in Äther führt zu 1.1-Dimethyl-3-methylen-phthalan $C_6H_4<\frac{C(CH_3)_2}{C(:CH_2)}>O$ (Syst. No. 2367) (SHIBATA, *Soc.* **95**, 1452). Die Reaktion zwischen Phthalsäure und überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther führt zu 3.3-Diäthyl-phthalid $C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2463) und Propiophenon-o-carbonsäure (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3724). 3.3-Diäthyl-phthalid wird auch durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid oder -jodid auf Phthalsäurediäthylester in Äther erhalten (SHIBATA, *Soc.* **95**, 1455). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phthalsäuredimethylester in Äther erhält man 2-Benzoyl-benzoesäure-methylester, 3.3-Diphenyl-phthalid, Oxy-triphenyl-benzofurandihydrid $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)_2}{C(C_6H_5)(OH)}>O$ (Syst. No. 2395) und geringe Mengen 1.2-Dibenzoyl-benzol (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 254; *Bl.* [3] **35**, 554; vgl. auch SHIBATA, *Soc.* **95**, 1453)[1]).

Biochemisches Verhalten.

Phthalsäure wirkt diuretisch (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 376). Wird, an Kaninchen (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 378) oder an Hunde (POHL, *Bio. Z.* **16**, 68) verabreicht, quantitativ im Harn ausgeschieden.

Analytisches.

Nachweis der Phthalsäure: Man erhitzt $^1/_{10}$ g Resorcin mit derselben Gewichtsmenge der zu prüfenden Säure und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 3 Minuten auf 160°, schüttelt die Masse nach dem Erkalten mit 2 ccm 10%iger Natriumhydroxydlösung und gießt in 500 ccm Wasser; die so erhaltene Lösung zeigt grüne Fluorescenz (Fluorescein-Bildung) (BOSWELL, *Am. Soc.* **29**, 235). — Bestimmung der Phthalsäure durch Titration mit Kalilauge: Bo., *Am. Soc.* **29**, 235. Verwendung von Phthalsäure als Urmaß in der Acidimetrie: PHELPS, WEED, *Z. a. Ch.* **59**, 114; *C.* **1908** II, 903.

Additionelle Verbindungen und Salze der Phthalsäure.

$C_8H_6O_4 + H_2SO_4$. Beim Lösen der Phthalsäure in konz. Schwefelsäure im Wasserbade (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 352).

$NH_4C_8H_5O_4$. Prismen und Tafeln (LAURENT, *A. ch.* [2] **61**, 119; *A.* **19**, 45; MARIGNAC, *A.* **42**, 217). Rhombisch bipyramidal (MUTHMANN, RAMSAY, *Z. Kr.* **17**, 78; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 725). D: 1,4147 (ZIRNGIEBL, *Z. Kr.* **36**, 122). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 923,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). — $NaC_8H_5O_4$. Prismen (SALZER, *B.* **30**, 1496). Rhombisch bipyramidal (MU., RA., *Z. Kr.* **17**, 77; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 724). — $NaC_8H_5O_4 + 2H_2O$. Prismen (aus heißem Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° (WISLICENUS, *A.* **242**, 89). — $Na_2C_8H_4O_4$. Blättchen (aus Wasser durch Alkohol) (W., *A.* **242**, 89). — $Na_2C_8H_4O_4 + 2$ bezw. $3H_2O$. Nädelchen (aus Wasser durch Alkohol) (SA., *B.* **30**, 1497). — $KC_8H_5O_4$. Krystalle (VOLHARD, *A.* **267**, 53). Rhombisch bipyramidal (MU., RA., *Z. Kr.* **17**, 78; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 724). D: 1,6362 (Z., *Z. Kr.* **36**, 122). — $K_2C_8H_4O_4$. Blättchen (aus Wasser durch Alkohol) (W., *A.* **242**, 30). — $RbC_8H_5O_4$. Rhombisch bipyramidale Tafeln (Z., *Z. Kr.* **36**, 134; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 725). D: 1,9331 (Z.). — $RbC_8H_5O_4 + 11H_2O$. Monoklin prismatische trübe Krystalle (Z., *Z. Kr.* **36**, 135). D: 1,6829 (Z.). — $CsC_8H_5O_4$. Rhombisch bipyramidale Tafeln (Z., *Z. Kr.* **36**, 135; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 726). D: 2,1777 (Z.). — $CuC_8H_4O_4 + H_2O$. Blaue Prismen; verliert das Krystallwasser bei 160°; leicht löslich in heißem Wasser (HERMANN, *A.* **151**, 78). — $2CuC_8H_4O_4 + 9NH_3$. Dunkelblau (HORN, *Am.* **39**, 214). — $Ag_2C_8H_4O_4$. Krystallpulver. Ziemlich löslich in Wasser; verpufft bei raschem Erhitzen (MARIGNAC, *A.* **42**, 218). — $Ca(C_8H_5O_4)_2$. Oktaedrische Krystalle. Zersetzt sich bei 140° unter Abscheidung von Phthalsäureanhydrid (SA., *B.* **30**, 1497). — $Ca(C_8H_5O_4)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in 40 Tln. kaltem, leicht löslich in heißem Wasser; gibt bei 80—120° das Krystallwasser, bei 140° Phthalsäure ab (SA., *B.* **30**, 1497). — $CaC_8H_4O_4 + H_2O$. Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 160° (HERMANN, *A.* **151**, 78). Löslich in etwa 250 Tln. Wasser (SA., *B.* **30**, 1498). — $Ba(C_8H_5O_4)_2$. *B.* Aus Phthalsäure durch Halbsättigung mit Bariumhydroxyd (HE., *A.* **151**, 79). Säulchen. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_8H_5O_4)_2 + H_2O$. Beim Erhitzen auf 140—150° scheint ein Salz $4BaC_8H_4O_4 + C_8H_4O_3$ zu entstehen (ALLAN, *Am. Soc.* **31**, 1064); über ein

---

[1]) Vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von HEWITT, STEINBERG, *P. Ch. S.* No. 402.

Methylierungsprodukt, welches aus letzterwähntem Produkt durch Dimethylsulfat erhalten wurde, vgl. ALLIN, *Am. Soc.* **31**, 1065. — $BaC_8H_4O_4$. *B.* Scheidet sich beim Eingießen einer heißen konz. Phthalsäurelösung in überschüssiges heißes Barytwasser aus (CARIUS, *A.* **148**, 64). Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in heißem Wasser (C.). Beim Verdampfen der Lösung scheiden sich Häute von der Zusammensetzung $Ba_5H_2(C_8H_4O_4)_6$ aus (C.; HE., *A.* **151**, 78; WEITH, *B.* **7**, 1059). — $3BaC_8H_4O_4 + BaO$. *B.* Gießt man heiße Phthalsäurelösung in die doppelte Menge des zur Neutralisation nötigen heißen Barytwassers und filtriert heiß, so krystallisiert dieses Salz in glänzenden Prismen (CARIUS, *A.* **148**, 65). Löst sich leichter in Wasser als das neutrale Salz. — $B_2(C_8H_4O_4)_3$ s. S. 805. — $Ce_2(C_8H_4O_4)_3 + C_8H_6O_4 + 4H_2O$. *B.* Aus Ceronitrat und überschüssigem Kaliumphthalat (RIMBACH, KILIAN, *A.* **368**, 116). Krystalle; 1 Liter gesättigter Lösung enthält 2,988 g wasserfreies Salz bei 22,5°. — $Ce_2(C_8H_4O_4)_3 + 3H_2O$. *B.* Aus einer Ceronitratlösung und Kaliumphthalat (RI., KI., *A.* **368**, 115). Weißer mikrokrystallinischer Niederschlag. — $Ce_2(C_8H_4O_4)_3 + 10H_2O$. *B.* Beim Hinzufügen von Cerocarbonat zu einer heißen Lösung von Phthalsäureanhydrid (RI., KI., *A.* **368**, 115). Nadeln. 1 Liter gesättigter Lösung enthält 2,945 g wasserfreies Salz bei 23°. — $PbC_8H_4O_4$. *B.* Durch Fällen der Phthalsäurelösung mit Bleizucker (SCHUNCK, *A.* **66**, 196; CARIUS, *A.* **148**, 66). Mikrokrystallinischer unlöslicher Niederschlag. — $(Cl_4Sb)_2C_8H_4O_4$. *B.* Aus Phthalsäure und $SbCl_5$ in siedendem Chloroform (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1122). Prismatische Nadeln. Zersetzt sich etwas beim Umkrystallisieren. — $Bi(C_8H_5O_4)_3$. Weiße quadratische Täfelchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in konz. Salzsäure (VANINO, HARTL, *J. pr.* [2] **74**, 149). — $Bi_2(C_8H_4O_4)_3 + \frac{1}{2}Bi_2O_3$. Weiße Nadeln. Zersetzt sich bei 300° noch nicht; unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; wird durch Wasser, Mineralsäuren und Alkalien zerlegt (THIBAULT, *Bl.* [3] **31**, 135). — $UO_4 + Na_2C_8H_4O_4 + 5H_2O$. *B.* Durch Einw. von H_2O_2 auf uranylphthalsaures Natrium (hergestellt aus Natriumphthalat und Urannitrat) (MAZZUCCHELLI, BIMBI, *R. A. L.* [5] **16 II**, 581). Gelbe Flocken.

Methylaminsalz $2CH_5N + C_8H_6O_4$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf Phthalsäure (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1411). Farblose Krystalle, die sich beim Erhitzen zersetzen. — Äthylendiaminsalz $C_2H_8N_2 + C_8H_6O_4$. *B.* Aus Phthalsäure und Äthylendiamin in alkoh. Lösung (ANDERLINI, *G.* **24 I**, 401). Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 225—227°; unlöslich in absol. Alkohol und Äther.

Funktionelle Derivate der Phthalsäure.

Phthalsäure-monomethylester, Phthalmethylestersäure $C_9H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Phthalsäureanhydrid mit absol. Methylalkohol (ASCHAN, *Öf. Fi.* **30**, 46, 48; HALLER, *C. r.* **114**, 1327; *B.* **25** Ref., 724; WALKER, *Soc.* **61**, 710, 711), besonders schnell in Gegenwart von etwas KCN (A.). — Nadeln (aus Benzol). F: 82,5° (W., *Soc.* **61**, 717), 84° (A.), 85° (H.). Unlöslich in Wasser, sonst löslich (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,56 \times 10^{-4}$ (W.). — Wird durch Alkalien leicht in Methylalkohol und Phthalsäure gespalten (H.). Liefert mit $SOCl_2$ Phthalsäure-methylester-chlorid (S. 805) (H. MEYER, *M.* **22**, 578). — $KC_9H_7O_4$. Nadeln (A.). — $AgC_9H_7O_4$ (A.). — $Ca(C_9H_7O_4)_2$. Leicht lösliche Blätter (A.). — $Ba(C_9H_7O_4)_2$. Leicht lösliche Prismen (A.). — Tetramethylammoniumsalz $(CH_3)_4N \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Trimethylamin mit Phthalsäuredimethylester auf 205° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **35**, 2761). Erweicht bei 132° und ist bei 150° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Phthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus phthalsaurem Silber und Methyljodid (GRAEBE, *B.* **16**, 860; vgl. R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 787). Aus Phthalylchlorid und Natriummethylat (GR., *B.* **16**, 860). Beim Sättigen einer Lösung von Phthalsäureanhydrid in Methylalkohol mit HCl (GR., *B.* **16**, 860; STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 347; GUYOT, CATEL, *Bl.* [3] **35**, 554). Aus Phthalsäureanhydrid und Methylalkohol in konz. Schwefelsäure (H. MEYER, *M.* **25**, 1204). — Flüssig. Kp: 282° (ST., KL., L.); Kp_{734}: 280° (korr.) (GR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1120,4 Cal., bei konstantem Volumen: 1120,1 Cal. (ST., KL., L.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholische Kalilauge: KAUFLER, THIEN, *B.* **40**, 3260. Einw. von Phenylmagnesiumbromid s. bei Phthalsäure, S. 796.

Phthalsäure-monoäthylester, Phthaläthylestersäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Phthalsäureanhydrid mit absol. Alkohol (MICHAEL, *Am.* **1**, 413; ASCHAN, *Öf. Fi.* **30**, 39, 48), besonders schnell in Gegenwart von KCN (A.). — Schweres Öl. Erstarrt in der Kältemischung zu Krystallen vom Schmelzpunkt +2° (A.). Mäßig löslich in Wasser (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,51 \times 10^{-4}$ (WALKER, *Soc.* **61**, 714). — Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Phthalsäureanhydrid; dieselbe Zerlegung erfolgt teilweise schon bei 100° (M.). Liefert mit $SOCl_2$ Phthalsäure-äthylesterchlorid (H. MEYER, *M.* **22**, 578). Dieses entsteht auch mit PCl_5 in Benzol als primäres Reaktionsprodukt, das sich jedoch leicht in Phthalsäureanhydrid und Äthylchlorid zersetzt

(ZELINSKY, *B.* **20**, 1011); MICHAEL erhielt beim Arbeiten ohne Lösungsmittel Phthalsäurediäthylester, HCl und C_2H_5Cl. — $AgC_{10}H_9O_4$. Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser (M.). 70%iger Alkohol löst schwerer als Alkohol und Wasser allein (A.). — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2$. Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (A.). — $Ba(C_{10}H_9O_4)_2$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (M.).

Phthalsäure-methylester-äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phthalsäure-monomethylester und Äthylalkohol beim Sättigen mit HCl oder ebenso aus Phthalsäure-monoäthylester und Methylalkohol (ASCHAN, *Öf. Fi.* **30**, 45, 47). Durch Einw. von Äthylalkohol auf Phthalsäure-methylester-chlorid (H. MEYER, *M.* **22**, 579). — Schwach riechendes Öl. Kp: 285—287° (H. M.), 281—282° (korr.) (A.).

Phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Phthalsäure (GRAEBE, BORN, *A.* **142**, 344 Anm.). Aus phthalsaurem Silber mit Äthyljodid (GR., *B.* **16**, 860; vgl. R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 787). Aus Phthalylchlorid und Natriumäthylat (GR., *B.* **16**, 860). Aus Phthalsäureanhydrid beim Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem Äthylalkohol (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3252, 3255). Beim Kochen von Phthalsäureanhydrid mit Alkohol unter Zusatz von entwässertem Kupfersulfat (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3348). — Flüssig. Kp: 295° (korr.) (GR., BORN); Kp_{760}: 298—299° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1177); $Kp_{752,5}$: 289° (korr.); Kp_{12}: 172° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **49**, 241). D_4^4: 1,1358; D_{15}^{15}: 1,1268; D_{25}^{25}: 1,1205; D_{50}^{50}: 1,1085; D_{90}^{90}: 1,0980 (P., *Soc.* **69**, 1177); $D_4^{14,3}$: 1,1232; D_4^{20}: 1,1175 (BRÜHL). $n_\alpha^{14,3}$: 1,50070: $n_D^{14,3}$: 1,50490; $n_\gamma^{14,3}$: 1,52498 (BRÜHL). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1064, 1132, 1238. — Gibt beim Erhitzen mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd bei 250° bis 325° unter einem Druck von 100 Atmosphären o-Toluylsäure, Phthalsäure, etwas Benzoesäure, sowie Methan und CO_2 (IPATJEW, PHILIPOW, Ж. **40**, 502; *B.* **41**, 1002). Bildet beim Stehen mit methylalkoholischem Ammoniak Phthalsäurediamid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **11**, 100). Liefert mit $SbCl_5$ in Chloroform unter Eiskühlung eine in zerfließlichen Nadeln krystallisierende Doppelverbindung, die sich leicht unter Entwicklung von HCl und Phosgen zersetzt (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1122). — Einw. von Ketonen, Säureestern, Benzylcyanid, Chinaldin und Alkylmagnesiumhaloiden auf Phthalsäure-diäthylester s. bei Phthalsäure, S. 796.

Verbindung $C_{12}H_8O_6$. *B.* Wurde einmal in geringer Menge erhalten beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol.-alkoh. Lösung und dann mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure-diäthylester (SCHWERIN, *B.* **27**, 113). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak.

Phthalsäure-diisopropylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid, Isopropyljodid und Zinkstaub, neben 3-Isopropyl-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH \cdot CH(CH_3)_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2463) (GUCCI, *G.* **28** II, 503). — Zerfällt bei der Destillation in Propylen und Phthalsäureanhydrid.

Saurer Phthalsäureester des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols, rechtsdrehender Phthalsäure-mono-[methyl-n-hexyl-carbinester] $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Man löst den sauren Phthalsäureester des inaktiven Methyl-n-hexyl-carbinols (s. u.) in Aceton, fällt die d-Komponente mit l-Brucin und zerlegt das erhaltene l-Brucinsalz (Syst. No. 4792), das in wenig Alkohol gelöst ist, mit verd. Salzsäure (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 2059). — Prismen (aus viel Petroläther). F: 75°. $[\alpha]_D$: +42,94° (in Chloroform; 0,9617 g in 20 ccm Lösung), +48,08° (in Alkohol; 1,0150 g in 20 ccm Lösung).

Saurer Phthalsäureester des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols, linksdrehender Phthalsäure-mono-[methyl-n-hexyl-carbinester] $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Man löst den sauren Phthalsäureester des inaktiven Methyl-n-hexyl-carbinols (s. u.) in Aceton, fällt mit l-Brucin die d-Komponente, führt die in den Mutterlaugen verbleibende l-Komponente in das l-Cinchonidinsalz (Syst. No. 3513) über und zerlegt dieses dann mit verd. Salzsäure (P., K., *Soc.* **91**, 2060). — Prismen (aus Petroläther). F: 75°. $[\alpha]_D$: —43,27° (in Chloroform; 0,9635 g in 20 ccm Lösung), —48,26° (in Alkohol; 1,0049 g in 20 ccm Lösung).

Saurer Phthalsäureester des inakt. Methyl-n-hexyl-carbinols, inakt. Phthalsäure-mono-[methyl-n-hexyl-carbinester] $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim 15-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. inaktivem Methyl-n-hexyl-carbinol (Bd. I, S. 419) mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid auf 110—120° (P., K., *Soc.* **91**, 2059). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, warmem Aceton und Eisessig.

Phthalsäure-mono-[ζ.η- bezw. η.ϑ-dibrom-γ.η-dimethyl-octylester], Dibromid des Phthalsäure-mono-d-citronellylesters $C_{18}H_{24}O_4Br_2$. Gemisch von $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$ und $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Bromieren von Phthalsäure-mono-d-citronellylester (s. u.) in eisessigsaurer Lösung (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 86, 87). — $Al(C_{18}H_{23}O_4Br_2)_3$. Weißes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in siedendem Wasser und Ligroin.

Phthalsäure-mono-[β.γ.ζ.η-tetrabrom-γ.η-dimethyl-octylester], Tetrabromid des Phthalsäure-monogeranylesters $C_{18}H_{22}O_4Br_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Bromieren von Phthalsäure-monogeranylester (S. 800) in äther. Lösung (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1727; *Bl.* [3] **19**, 638). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 114—115°.

Phthalsäure-dicetylester $C_{40}H_{70}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus phthalsaurem Silber und Cetyljodid beim Erwärmen im Wasserbade (R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 783). Aus Phthalylchlorid und Natriumcetylat (R. M., J.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 42—43°. Leicht löslich in Methylalkohol.

Phthalsäure-monomyricylester $C_{38}H_{66}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{61}$. *B.* Durch Erhitzen von Myricylalkohol und einem Überschuß von Phthalsäureanhydrid (GASCARD, *Journ. Pharm. et Chim.* [5] **28**, 54). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 79°. Löslich in siedendem Alkohol.

Phthalsäure-dimyricylester $C_{68}H_{126}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot C_{30}H_{61})_2$. *B.* Beim Erhitzen des Phthalsäure-monomyricylesters mit Myricylalkohol (GASCARD, *Journ. Pharm. et Chim.* [5] **28**, 54). — F: 79°. Unlöslich in siedendem Alkohol, löslich in Benzol.

Phthalsäure-monocyclohexylester $C_{14}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Cyclohexanol (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 274). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Bildet wenig beständige, wasserlösliche Alkalisalze.

Phthalsäure-dicyclohexylester $C_{20}H_{26}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot C_6H_{11})_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und Cyclohexanol in Gegenwart von Pyridin (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 274). — Prismen (aus Alkohol). F: 66°. Unlöslich in Wasser, ziemlich in Alkohol.

Saurer Phthalsäureester des linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexanols-(3), linksdrehender Phthalsäure-mono-[3-methyl-cyclohexylester] $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* 50 g linksdrehendes 1-Methyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 12) werden mit dem $1^1/_2$-fachen der theoretischen Menge Phthalsäureanhydrid 17 Stdn. lang erhitzt (TSCHECHOWITSCH, Ж. **39**, 6; *C.* **1907** I, 1407). — Monokline (SSURISNOW) Prismen (aus Petroläther + Benzol). F: 89,5—90,5°. Leicht löslich in Alkohol. Äther und Benzol. $[\alpha]_D$: —8,68° (in Alkohol; c = 16,367).

Saurer Phthalsäureester des d-Citronellols, Phthalsäure-mono-d-citronellylester $C_{18}H_{24}O_4$. Gemisch von $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$ und $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Citronellol (Bd. I, S. 451) und Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen im Wasserbade (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 40). — Dickes, goldgelbes Öl. D^0: 1,0452 (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 85). — $AgC_{18}H_{23}O_4$. Prismen (aus Benzol durch Methylalkohol). F: 117—118° (FL., L.), 120° bis 124° (E., H.).

Saurer Phthalsäureester des „β-Carvacromenthols" $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus „β-Carvacromenthol" (Bd. VI, S. 27) und überschüssigem Phthalsäureanhydrid bei 100° (BRUNEL, *C. r.* **141**, 1247). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in Alkalien.

Saurer Phthalsäureester des l-Menthols, Phthalsäure-mono-l-menthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. l-Menthol (Bd. VI, S. 28) bei 110° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 487). — Mikroskopische Nadeln. F: 110°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. $[\alpha]_D^{20}$: —105,55° (in Benzol; p = 1,575). — $Mg(C_{18}H_{23}O_4)_2$. Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Phthalsäure-di-l-menthylester $C_{28}H_{42}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot C_{10}H_{19})_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid und 2 Mol.-Gew. l-Menthol (Bd. VI, S. 28) bei 140° (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 485). — Blättchen (aus Alkohol). Rhombische Krystalle (aus Äther). F: 133°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: — 94,72° (in Benzol; p = 2,006).

Saurer Phthalsäureester des α-Pulegomenthols $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus α-Pulegomenthol (Bd. VI, S. 42) und Phthalsäureanhydrid (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1302). — F: 84—85°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D$: + 27° 30′ (in 4,724 %iger alkoh. Lösung).

Saurer Phthalsäureester des β-Pulegomenthols $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus β-Pulegomenthol (Bd. VI, S. 42) und Phthalsäureanhydrid (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1302). — F: 137—138°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: + 8° 53′ (in 7,5 %iger alkoh. Lösung).

Saurer Phthalsäureester des β-Thymomenthols $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und α- oder β-Thymomenthol (Bd. VI, S. 42) (BRUNEL, *C. r.* **140**, 253). — Prismen. F: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform und verd. Alkalien. — Liefert beim Verseifen β-Thymomenthol.

Saurer Phthalsäureester des Dihydrofencholenalkohols b (Bd. VI, S. 44) $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. F: 86° (SEMMLER, *B.* **39**, 2580).

Saurer Phthalsäureester des Camphenilols, Phthalsäure-monocamphenilylester $C_{17}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_9H_{15}$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsteile Camphenilol (Bd. VI, S. 53) und Phthalsäureanhydrid auf 150—180° (KOMPPA, *A.* **366**, 74). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148,5—149°.

Saurer Phthalsäureester eines Alkohols $C_9H_{15}\cdot OH$ von unbekannter Konstitution (vgl. Bd. VI, S. 54) $C_{17}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_9H_{15}$. *B.* Bei mehrstdg. Erhitzen gleicher Teile des aus Pinen über die Verbindung $C_{10}H_{16} + 2CrO_2Cl_2$ (Bd. V, S. 152) und das Keton $C_9H_{14}O$ (Bd. VII, S. 73) erhältlichen Alkohols $C_9H_{15}\cdot OH$ und Phthalsäureanhydrid in wenig Benzol (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **93**, 293). — Blättchen (aus Petroläther). F: 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Löslich in wäßr. Natriumcarbonat.

Saurer Phthalsäureester des Geraniols, Phthalsäure-monogeranylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Geraniol (Bd. I, S. 457) mit Phthalsäureanhydrid im Wasserbade, bis klare Lösung eingetreten ist (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 15). Beim Kochen von Geraniol mit Phthalsäureanhydrid in Benzollösung (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1725). — Tafeln (aus Ligroin). F: 47°; leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (F., L., *C. r.* **126**, 1727; *Bl.* [3] **19**, 637), leicht löslich bei 25° in Ligroin; scheidet sich in der Kältemischung aus der Ligroinlösung wieder aus (F., L., *C. r.* **126**, 1727; *Bl.* [3] **19**, 637; vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht v. Okt. **1898**, S. 67). — $AgC_{18}H_{21}O_4$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Phthalsäure-monogeranylesters mit Silbernitrat in wäßr.-alkoh. Lösung (E., H.; vgl. auch F., L., *Bl.* [3] **19**, 85). Prismen (aus Benzin durch Methylalkohol). F: 133° (E., H.), 133,8°, (F., L., *C. r.* **126**, 1727). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Benzol (E., H.).

Saurer Phthalsäureester des l-Linalools, Phthalsäure-mono-l-linalylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz des Phthalsäure-mono-l-linalylesters entsteht aus l-Linalool-natrium (Bd. I, S. 461) und Phthalsäureanhydrid in Äther; man erhält den freien Ester durch Zugabe von verd. Schwefelsäure (TIEMANN, *B.* **31**, 839; vgl. auch CHARABOT, *A. ch.* [7] **21**, 233). — Öl. — Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, in Äther, Chloroform und Essigester nicht unlöslich; wird durch konz. Natronlauge aus der wäßr. Lösung als Öl abgeschieden und durch starke alkoh. Kalilauge gespalten in Phthalsäure und reines Linalool (T.).

Saurer Phthalsäureester des Dl-Fenchylalkohols, Phthalsäure-mono-Dl-fenchylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Dl-Fenchylalkohol (Bd. VI, S. 70) und Phthalsäureanhydrid auf 150—180° (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 297). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 145—145,5°. — $AgC_{18}H_{21}O_4$.

Saurer Phthalsäureester des linksdrehenden Isofenchylalkohols $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von linksdrehendem Isofenchylalkohol (Bd. VI, S. 72) und Phthalsäureanhydrid auf 150° (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 302). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 149—150°.

Saurer Phthalsäureester des d-Borneols, Phthalsäure-mono-d-bornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Erhitzen von d-Borneol (Bd. VI, S. 73) mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (HALLER, *C. r.* **108**, 456; PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1978). — Prismen (aus Eisessig oder Alkohol), Tafeln (aus Benzol). Rhombisch bisphenoidisch (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 688; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 727). F: 164° (P., L.), 164,5° (H.). Löslich in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Benzol (H.). $[\alpha]_D$: + 56,7° (in Alkohol; 1,0069 g in 19,85 ccm der Lösung) (P., L.); $[\alpha]_D$: + 58,38° (1 Mol.-Gew. in 1 Liter Alkohol) (HALLER, *C. r.* **108**, 457).

Phthalsäure-di-d-bornylester $C_{28}H_{38}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* Neben dem sauren Phthalsäureester des d-Borneols beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. d-Borneol (Bd. VI, S. 73) mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (HALLER, *C. r.* **108**, 456). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Essigester, löslich in Petroläther, Alkohol und Methylalkohol. $[\alpha]_D$: + 79,54° (1 Mol.-Gew. in 1 Liter Alkohol).

Saurer Phthalsäureester des l-Borneols, Phthalsäure-mono-l-bornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Erhitzen von l-Borneol (Bd. VI, S. 73) mit Phthalsäureanhydrid (HALLER, *C. r.* **108**, 456). — Tafeln (aus Benzol), Prismen (aus Alkohol). Rhombisch-bisphenoidisch (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 688; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 727). F: 164,5° (H.). Löslich in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Benzol (H.). $[\alpha]_D$: —58,27° (1 Mol.-Gew. in 1 Liter Alkohol) (H.).

Phthalsäure-di-l-bornylester $C_{28}H_{38}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* Neben dem sauren Phthalsäureester des l-Borneols beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. l-Borneol (Bd. VI, S. 73) mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (HALLER, *C. r.* **108**, 456). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101,1°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Essigester, löslich in Petroläther, Alkohol und Methylalkohol. $[\alpha]_D$: —79,14° (1 Mol.-Gew. in 1 Liter Alkohol).

Saurer Phthalsäureester des dl-Borneols, Phthalsäure-mono-dl-bornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus gleichen Teilen der sauren Phthalsäureester des d- und des l-Borneols in Benzol (HALLER, *C. r.* **108**, 457). — Nadeln (aus Benzol). F: 158,34°. Löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther und Benzol.

Phthalsäure-di-dl-bornylester $C_{28}H_{38}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* Aus gleichen Teilen Phthalsäure-di-d-bornylester und Phthalsäure-di-l-bornylester in Alkohol (HALLER, *C. r.* **108**, 457). — Prismen (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther und Benzol.

Saurer Phthalsäureester des linksdrehenden (d-) Isoborneols, Phthalsäure-mono-d-isobornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Man fällt die Lösung von 1 Mol.-Gew. saurem Phthalsäureester des inaktiven Isoborneols (s. u.) in der berechneten Menge wäßr. Sodalösung mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem l-Menthylamin; aus der Lösung der entstandenen l-Menthylaminsalze in verd. Alkohol krystallisiert zuerst das l-Menthylaminsalz des sauren Phthalsäureesters des rechtsdrehenden Isoborneols, welches mit warmer Essigsäure den sauren Phthalsäureester des rechtsdrehenden Isoborneols liefert; das in den alkoh. Mutterlaugen zurückgebliebene l-Menthylaminsalz des sauren Phthalsäureesters des linksdrehenden Isoborneols führt man durch Behandlung mit verd. Essigsäure und dann mit d-Cinchonin in siedendem Alkohol in das Cinchoninsalz über und stellt aus diesem durch Lösen in warmer Essigsäure den freien sauren Phthalsäureester des linksdrehenden Isoborneols dar (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1978, 1980). — Krystalle (aus Eisessig). F: 167°. $[\alpha]_D$: —76,93° (in Chloroform; 1,0100 g in 20 ccm Lösung).

Saurer Phthalsäureester des rechtsdrehenden (l-) Isoborneols, Phthalsäure-mono-l-isobornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rechtwinklige Prismen (aus Eisessig). F: 167°; $[\alpha]_D$: +76,88° (in Chloroform; 1,0327 g in 20 ccm Lösung) (P., L., *Soc.* **91**, 1978, 1979).

Saurer Phthalsäureester des dl-Isoborneols, Phthalsäure-mono-dl-isobornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus dl-Isoborneol (Bd. VI, S. 86) und Phthalsäureanhydrid bei 115—120° (P., L., *Soc.* **91**, 1978). — Prismen (aus Eisessig). F: 168°.

Saurer Phthalsäureester des Myrtenols, Phthalsäure-mono-myrtenylester $C_{18}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{15}$. *B.* Durch Verseifung der hochsiedenden Bestandteile des Myrtenöls mit alkoh. Kali, fraktionierte Destillation des resultierenden rohen Alkohols und Erhitzen der Myrtenol (Bd. VI, S. 99) als Hauptbestandteil enthaltenden Fraktion vom Kp_{10}: 95—110° mit Phthalsäureanhydrid in Benzol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 1365). — Krystalle (aus hochsiedendem Petroläther). F: 114—115°. $[\alpha]_D$: +21° 36′ (in 50%iger absol.-alkoh. Lösung). — Silbersalz. F: 102°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Phthalsäure-monophenylester $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Phenol und Verreiben der Schmelze mit Sodalösung (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4092). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 103°. Sehr leicht löslich außer in Ligroin.

Phthalsäure-diphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und Phenol (SCHREDER, *B.* **7**, 705; PAWLEWSKI, *B.* **28**, 108). Aus Phthalsäure-monophenylester, Phenol und Phosphorpentoxyd in Benzol (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4092). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 70° (VONGERICHTEN, *B.* **13**, 419), 69—70° (PA.), 73° (B., v. H.). Kp_{14}: 250—257° (B., v. H.); siedet unter 759 mm Druck bei raschem Erhitzen unzersetzt bei 405°; bei langsamem Erhitzen tritt Zersetzung ein (B., v. H.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid thiophthalsaures Kalium, welches mit verd. Salzsäure in Thiophthalsäureanhydrid $C_8H_4O_2S$ (Syst. No. 2479) übergeht (SCH.).

Phthalsäure-bis-[2-chlor-phenylester] $C_{20}H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_4(CO_2\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und 2 Mol.-Gew. o-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 183) (MOSSO, *J.* **1887**, 1301). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

Phthalsäure-bis-[4-chlor-phenylester] $C_{20}H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_4Cl)_2$. Nadeln. F: 111°; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (MOSSO, *J.* **1887**, 1301).

Phthalsäure-bis-[2.4-dichlor-phenylester] $C_{20}H_{10}O_4Cl_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 108°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (MOSSO, *J.* **1887**, 1300).

Phthalsäure-bis-[2.4.6-trichlor-phenylester] $C_{20}H_8O_4Cl_6 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3)_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und 2.4.6-Trichlor-phenol (DACCOMO, *B.* **18**, 1164). — Krystallpulver. F: 193—194°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Äther und Alkohol.

Phthalsäure-bis-[4.6-dichlor-2-brom-phenylester] $C_{20}H_8O_4Cl_4Br_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2Br)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit 4.6-Dichlor-2-brom-phenol (GARZINO, *G.* **17**, 501). — Rhomboedrische Krystalle (aus Alkohol + etwas Benzol). F: 216—217°. Wenig löslich in Alkohol.

Phthalsäure-bis-[2.4-dijod-phenylester] $C_{20}H_{10}O_4I_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_3I_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dijod-phenol und Phthalylchlorid (BRENANS, *C. r.* **133**, 161; *Bl.* [3] **25**, 822). — Nadeln. F: 153°. Löslich in Benzol.

Phthalsäure-di-p-tolylester $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Kresol und Phthalylchlorid (R. MEYER, *B.* **26**, 209). — Tafeln (aus Eisessig). F: 83—84°. Äußerst leicht löslich in heißem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Phthalsäure-monobenzylester $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Phthalsäuredibenzylester aus phthalsaurem Silber und feuchtem Benzyljodid (R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 781). Neben Phthalsäuredibenzylester aus 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. Benzylalkohol beim Erhitzen am Rückflußkühler (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4093). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Benzylalkohol in Benzol (WALBAUM, *J. pr.* [2] **68**, 242). — Prismen (aus Benzol oder Ligroin oder aus Alkohol durch Wasser). F: 102—104° (R. M., J.), 104° (B., v. H.), 106—107° (W.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin (B., v. H.), leicht in Alkohol (R. M., J.; B., v. H.), Aceton und Chloroform (B., v. H.).

Phthalsäure-geranylester-benzylester $C_{25}H_{28}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung des Silbersalzes des Phthalsäure-monogeranylesters (S. 800) in Benzol mit Benzylchlorid im Wasserbade (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 24). — Öl. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Addiert in Chloroform oder CS_2 Brom. Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 160° Phthalanil.

Phthalsäure-dibenzylester $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäure mit 2 Mol.-Gew. Benzylalkohol am Rückflußkühler (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4093). Neben Phthalsäure-monobenzylester bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Benzylalkohol (B., v. H.). Beim Verreiben berechneter Mengen phthalsauren Silbers und trocknen Benzyljodids (R. MEYER, *B.* **26**, 1577; R. M., JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 780). Aus Phthalylchlorid und Natriumbenzylat (R. M.; R. M., J.) in Benzol (B., *B.* **36**, 160). — Prismen (aus Alkohol). F: 42—43° (R. M., J.), 43° (B.). Kp_{12}: 274° (korr.), Kp_{15}: 277° (korr.) (B., v. H.). Leicht löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, sehr wenig in Ligroin und Wasser (R. M., J.).

Phthalsäure-bis-[4-nitro-benzylester] $C_{22}H_{16}O_8N_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus phthalsaurem Silber und p-Nitro-benzyljodid (Bd. V, S. 338) (R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 782). Aus Phthalylchlorid und p-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 450) (R. M., J.). — Nadeln (aus Benzol). F: 154—155°. Ziemlich leicht löslich in heißem Ligroin, Eisessig, Benzol und Amylalkohol, sehr wenig in Alkohol.

Phthalsäure-mono-β-phenäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Phenyl-äthylalkohols und Phthalsäureanhydrid in Äther (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **33**, 1723). — Krystalle. F: 188—189°.

Phthalsäure-mono-[β-o-tolyl-äthylester] $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und β-o-Tolyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 508) in siedendem Benzol (GRIGNARD, *A. ch.* [8] **10**, 29). — Nadeln (aus 80-volumprozentigem Alkohol). F: 107—108°.

Phthalsäure-bis-[2.4.5-trimethyl-phenylester] $C_{26}H_{26}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) (R. MEYER, *B.* **26**, 208). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°.

Phthalsäure-mono-[5-methyl-2-isopropyl-phenylester], Phthalsäure-monothymylester $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymolnatrium und Phthalsäureanhydrid in Xylol (SCHRYVER, *Soc.* **75**, 664). — Krystalle (aus Äther durch Petroläther).

Phthalsäure-bis-[5-methyl-2-isopropyl-phenylester], Phthalsäure-dithymylester $C_{28}H_{30}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Thymol mit 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid (JAKIMOWICZ, *B.* **28**, 1876). — Tafeln (aus Alkohol). F: 84—85°. Wird durch konz. Schwefelsäure dunkelcarminrot gefärbt.

Phthalsäure-methylester-santalylester (vgl. Rohsantalol, Bd. VI, S. 555) $C_{24}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{15}H_{23}$. *B.* Aus dem durch Erwärmen von Santalol mit Phthalsäureanhydrid in Benzol (vgl. v. SODEN, *Ar.* **238**, 356, 361) gebildeten Phthalsäure-monosantalylester und p-Toluolsulfonsäure-methylester in alkal. Lösung (RIEDEL, D. R. P. 208637; *C.* **1909** I, 1442). — Hellgelbes Öl. D^{26}: 1,085. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phthalsäure-dicholesterylester $C_{62}H_{94}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_{27}H_{45})_2$ s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

Saurer Phthalsäureester des rechtsdrehenden 3-Benzyl-borneols $C_{25}H_{28}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{17}H_{23}$. *B.* Durch Erhitzen von nicht rein dargestelltem 3-Benzyl-borneol (Bd. VI, S. 592) mit Phthalsäureanhydrid auf 200° (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 678). — Krystalle. F: 146°. $[\alpha]_D$: $+46° 8'$ in alkoh. Lösung.

Neutraler Phthalsäureester des Eugenols, Phthalsäure-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenylester] $C_{28}H_{26}O_6 = C_6H_4[CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2]_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und Eugenol (Bd. VI, S. 961) in alkal. Lösung (THOMS, *P. C. H.* **32**, 606). Beim Erhitzen von Phthalylchlorid und Eugenol im Wasserbade (ROGOW, Ж. **29**, 195; *B.* **30**, 1796). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101° (T.), 98,5—99° (R.). Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, Alkohol und Ligroin, sehr wenig in Wasser (R.). — Wird durch 10%ige Natronlauge nicht verändert (R.). Verseifung tritt ein bei ca. 4-stdg. Erhitzen auf 100° mit alkoh. Kalilauge (R.). Beim Erhitzen mit Anilin auf 190—200° entsteht Phthalanil (Syst. No. 3210) (R.). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin (R.).

Neutraler Phthalsäureester des Glycerins, Glycerinphthalat $C_{30}H_{22}O_{12} = [C_6H_4(CO_2)_2]_3(C_3H_5)_2$. *B.* Aus Glycerin und Phthalsäureanhydrid (W. SMITH, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **20**, 1075; *C.* **1902** I, 136). — Glasartige Masse. Schmilzt bei ca. 190° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Aceton, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Phthalyl-bis-benzhydroximsäureäthyläther („Benzäthylphthalylhydroxylamin") $C_{26}H_{24}O_6N_2 = C_6H_4[CO \cdot O \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers (S. 302) in wäßr. Lösung und Phthalylchlorid (LOSSEN, *A.* **281**, 266). — Prismen (aus Äther durch Petroläther). F: 54°. Löslich in Alkohol und Äther.

Phthalsäure-anhydrid $C_8H_4O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>O$ s. Syst. No. 2479.

Phthalyl-bis-glykolsäureäthylester $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4(CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und Natriumphthalat (SENFF, *A.* **208**, 273). — Flüssig. Nicht destillierbar.

Phthalsäure-mono-[β-amino-äthylester] $C_{10}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch schnelles Aufkochen der Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO \cdot NH \cdot CH_2\\ CO - O - CH_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4298) mit Wasser und rasches Eindampfen der Lösung bis zur Hälfte (GABRIEL, *B.* **38**, 2402). — Nadeln. F: 149—150° (Aufschäumen). Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$. Flache Nadeln. F: 189° (Schäumen). Leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangerote Nadeln. Färbt sich bei 217° dunkel und zersetzt sich bei 220° unter Gasentwicklung.

Phthalsäure-methylester-[β-amino-äthylester] $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Sättigen des Phthalsäure-mono-[β-amino-äthylesters] (s. o.) in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (GABRIEL, *B.* **38**, 2403). — Öl. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Sechsseitige Platten. F: 130—131°.

Phthalsäure-bis-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{20}H_{32}O_4N_2 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol in absol. Äther (PYMAN, *Soc.* **93**, 1804). — Zähes Öl. Löslich in $CHCl_3$. — $C_{20}H_{32}O_4N_2 + 2HBr$. Krystalle (aus Aceton). F: 157—159°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat

$C_{20}H_{32}O_4N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 146—147°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{32}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 191—192°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Phthalsäure-mono-[γ-amino-propylester] $C_{11}H_{13}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von siedendem alkoh. Kali auf N-[γ-Brom-propyl]-phthalamidsäure (S. 810) (GABRIEL, *B.* **38**, 2394). Durch 1/4-stdg. Kochen von N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit der äquivalenten Menge alkoh. Kalilauge und Einengen der von Kaliumbromid abfiltrierten Flüssigkeit (GABRIEL, *B.* **38**, 2390). Durch Erwärmen der Verbindung $C_6H_4<{CO\cdot NH\cdot CH_2 \atop CO-O-CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 4298) mit Wasser auf 70° (G., *B.* **38**, 2396). Durch längeres Kochen der Verbindung $C_6H_4<{CO-N(NO)-CH_2 \atop CO-O-CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 4298) mit Alkohol (G., *B.* **38**, 2405). — Platten oder kalkspatähnliche Krystalle mit $1H_2O$ (aus $2^1/_2$ Tln. lauwarmem Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 168—169° unter Aufschäumen und Bildung von N-[γ-Oxy-propyl]-phthalimid (Syst. No. 3210). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Blättchen oder zugespitzte Säulen. Sintert gegen 160°. F: 163,5°. — $2C_{11}H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 204—205° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung.

Phthalsäure-methylester-[γ-amino-propylester] $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln des Phthalsäure-mono-[γ-amino-propylesters] (s. o.) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (G., *B.* **38**, 2391). — Öl. Löslich in Äther, Benzol. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — $C_{11}H_{15}O_4N + HCl$. Krystalle. F: 124—125°.

Phthalsäure-mono-[β-amino-isopropylester] $C_{11}H_{13}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen der Verbindung $C_6H_4<{CO\cdot NH\cdot CH_2 \atop CO-O-CH\cdot CH_3} + H_2O$ (Syst. No. 4298) in Essigester oder in Wasser (MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* **40**, 4402). — Platten (aus Wasser). F: 168° (Zers.). — $C_{11}H_{13}O_4N + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt partiell bei 87°, klar bei 165° unter geringer Blasenentwicklung. Sehr leicht löslich in lauwarmem Wasser. — $2C_{11}H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Säulen. F: 204° (Zers.).

Phthalylperoxyd, Phthalylsuperoxyd $(C_8H_4O_4)_x$. Vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 762. — *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Natriumsuperoxydhydrat in 10%iger Natriumacetatlösung mit Phthalylchlorid unter Kühlung (v. PECHMANN, VANINO, *B.* **27**, 1511). — Krystallpulver. Schmilzt bei 133,5° unter Zersetzung; verpufft gegen 136° (v. P., VA.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (v. P., VA.). — Macht aus Jodkaliumlösung Jod frei; entfärbt Indigolösung und Permanganatlösung (v. P., VA.). Explodiert beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure (v. P., VA.). Liefert mit konz. Salpetersäure Phthalsäure, aber kein Nitroprodukt; ist beständig gegen kochende konz. Salzsäure (VA., *B.* **30**, 2005). Mit eiskalter Natronlauge entsteht Phthalmonopersäure (s. u.) (B., VI.). — Verhalten im Tierkörper: NENCKI, ZALESKI, *H.* **27**, 497.

Phthalmonopersäure $C_8H_6O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot OH$. *B.* Aus Phthalylperoxyd (s. o.) und eiskalter Natronlauge (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 764). Beim Schütteln von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit überschüssiger alkal. H_2O_2-Lösung unter Eiskühlung, neben Peroxydphthalsäure (s. u.) (B., V., *B.* **34**, 763). — Nadeln, die bei 110° unter Gasentwicklung erweichen und sich dann in Phthalsäure verwandeln (B., V.). Leicht löslich in Wasser, Äther, schwerer in Chloroform und Benzol (B., V.). — Macht aus Jodwasserstoff augenblicklich Jod frei (B., V.). Wird beim Kochen mit Wasser in Phthalsäure und H_2O_2 gespalten (B., V.; CLOVER, RICHMOND, *Am.* **29**, 203). Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Phthalsäureanhydrid entsteht Peroxydphthalsäure (B., V.). — Phthalmonopersäure zeigt keimtötende Wirkung (FREER, NOVY, *C.* **1904 I**, 803).

Saures Phthalperoxyd, Peroxydphthalsäure, Phthalsuperoxydsäure $C_{16}H_{10}O_8 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit alkal. H_2O_2-Lösung unter Eiskühlung, neben Phthalmonopersäure (s. o.); auf Zusatz von Schwefelsäure fällt Peroxydphthalsäure aus, während Phthalmonopersäure in Lösung bleibt (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 763, 764). Beim Behandeln der alkal. Lösung von Phthalmonopersäure mit Phthalsäureanhydrid (B., V., *B.* **34**, 764). — Nädelchen. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F: 156° (Zers.). — Wird von Alkalien in Phthalsäure und Phthalmonopersäure gespalten.

Peroxydphthalsäure-diäthylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phthalsäure-äthylester-chlorid (s. u.) und alkal. H_2O_2-Lösung (B., V., *B.* **34**, 765). — Blätter (aus Methylalkohol). F: 58—59°. Leicht löslich, außer in Wasser, Ligroin und kaltem Methylalkohol.

Borsäure-phthalsäure-anhydrid, Borphthalat $C_{24}H_{12}O_{12}B_2 = [C_6H_4(CO \cdot O)_2]_3B_2$. *B.* Aus Phthalsäure oder Phthalsäuredichlorid und Borsäure-essigsäure-anhydrid (PICTET, GELEZNOFF, *B.* **36**, 2223, 2224). Aus Phthalsäuredichlorid oder Phthalsäureanhydrid und Borsäure (P., G., *B.* **36**, 2225). — Nadeln (aus Aceton oder Chloroform). F: 165°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther, CS_2 und CCl_4.

Phthalsäure-methylester-chlorid $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf Phthalsäure-monomethylester (H. MEYER, *M.* **22**, 578). — Farbloses Öl, das bei —18° zähe wird, ohne zu erstarren. — Spaltet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Phthalsäureanhydrid und Methylchlorid.

Phthalsäure-äthylester-chlorid $C_{10}H_9O_3Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen einer Benzollösung von 3 Mol.-Gew. Phthalsäure-monoäthylester mit 1 Mol.-Gew. PCl_3 (ZELINSKY, *B.* **20**, 1011). Durch Einw. von $SOCl_2$ auf Phthalsäure-monoäthylester (H. MEYER, *M.* **22**, 578). — Öl. — Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Äthylchlorid und Phthalsäureanhydrid (Z.). Liefert mit Natriummalonsäurediäthylester in Benzol den Tetraäthylester der Bis-[2-carboxy-benzoyl]-malonsäure $(HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2C(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1392) (Z.).

Phthalsäure-dichlorid, Phthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ [1]. Zur Frage der Konstitution vgl.: VONGERICHTEN, *B.* **13**, 417; FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 524, 526; VORLÄNDER, *B.* **30**, 2269 Anm.; BRÜHL, *B.* **40**, 896.

B. Beim Erhitzen von Phthalsäure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (H. MÜLLER, *Z.* **1863**, 257; *J.* **1863**, 393; WISCHIN, *A.* **143**, 259; ADOR, *A.* **164**, 229). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 180—200° (GRAEBE, *A.* **238**, 329 Anm.), mit überschüssigem PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 170° (CLAUS, HOCH, *B.* **19**, 1187). — *Darst.* Man kocht Phthalsäureanhydrid mit überschüssigem PCl_5 6—8 Stdn. lang am Kühler (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 295); man entfernt das entstandene $POCl_3$ durch Destillation bei gewöhnlichem Druck und destilliert dann den Rückstand unter vermindertem Druck (TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 603).

Flüssig. Erstarrt bei 12° (BRUNI, *R. A. L.* [5] **11 II**, 195). Kp: 269—270° (CLAUS, HOCH, *B.* **19**, 1187); Kp_{760}: 281,1° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1205, 1249); Kp_{726}: 275,4° (BRÜHL, *A.* **235**, 13); Kp_{130}: 47° (TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 603). D_4^4: 1,4323, D_{15}^{15}: 1,4214, D_{25}^{25}: 1,4135 (PE., *Soc.* **69**, 1205), D_4^{20}: 1,4089 (BRÜHL). Molekulare Gefrierpunktsdepression: 98,5 (BRUNI). n_α^{20}: 1,56327; n_D^{20}: 1,56919; n_γ^{20}: 1,59856 (BRÜHL). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 802,05 Cal., bei konstantem Druck: 802,03 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 553). Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1244.

Phthalylchlorid wird von Zink und Salzsäure zu Phthalid (Syst. No. 2463) reduziert (KOLBE, WISCHIN, *Z.* **1866**, 315; HESSERT, *B.* **10**, 1445; **11**, 237). Phthalid erhält man auch beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung des Chlorids in CS_2 bei Gegenwart von gelbem Phosphor (BAEYER, *B.* **10**, 123; HE., *B.* **10**, 1445). Beim Kochen mit Eisessig und Natriumamalgam entsteht Phthalalkohol (Bd. VI, S. 910) (HE., *B.* **12**, 646). Bei anhaltendem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid mit etwas über 1 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 210—220° entstehen zwei isomere Verbindungen $C_8H_4OCl_4$ (S. 808) von den Schmelzpunkten 88° und 47° (VONGERICHTEN, *B.* **13**, 419). CLAUS, HOCH (*B.* **19**, 1188) erhielten bei längerem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 225—245° neben der bei 88° schmelzenden Verbindung ein Produkt, das nach Zersetzung mit Wasser o-Chlor-benzoesäure gab; durch Einw. von 2 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr bei 280—290° erhielten sie neben der Verbindung vom Schmelzpunkt 88° in überwiegender Menge ein Produkt, das nach Zersetzung mit Wasser ein Gemisch von Mono- und Dichlor-benzoesäuren lieferte; bei Verwendung noch größerer Mengen PCl_5 wurden neben dem Produkt, das mit Wasser ein Gemisch von Mono- und Dichlor-benzoe-

[1]) Zufolge den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von SCHEIBER (*A.* **389**, 121), SCHEIBER, KNOTHE (*B.* **45**, 2252), OTT (*A.* **392**, 245) und v. AUWERS, SCHMIDT (*B.* **46**, 457) ist dieser Verbindung die symmetrische Formel $C_6H_4(COCl)_2$ zuzuerteilen. OTT (*A.* **392**, 255, 273) gelang es, das asymmetrische Chlorid $C_6H_4{<}{}^{CCl_2}_{CO}{>}O$ [F: 88—89°; $Kp_{719,8}$: 275,2° (korr.)] herzustellen.

säuren gab, CCl_4 und Chlorderivate des Benzols (bis Hexachlorbenzol) (CL., HOCH) beobachtet. Phthalylchlorid wird von Wasser nur langsam unter Bildung von Phthalsäure zersetzt (H. MÜLLER, *Z.* **1863**, 257; WISCHIN, *A.* **143**, 260). Wird von Sodalösung erst nach längerem Erhitzen zerlegt (WISCHIN). Beim Schütteln von Phthalylchlorid mit Natriumsuperoxydhydrat in wäßr. Natriumacetatlösung wird Phthalylperoxyd $(C_8H_4O_4)_x$ (S. 804) gebildet (v. PECHMANN, VANINO, *B.* **27**, 1511). Mit wäßr. NaSH-Lösung (GRAEBE, ZSCHOKKE, *B.* **17**, 1176) oder alkoh. Lösung von Na_2S oder von Na_2S_2 (BLANKSMA, *R.* **20**, 138) entsteht Thiophthalsäureanhydrid $C_8H_4O_2S$ (Syst. No. 2479). Thiophthalsäureanhydrid wird auch beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit As_2S_3 gebildet (RAYMAN, *Bl.* [2] **47**, 898). Beim Behandeln von Phthalylchlorid mit wäßr. Ammoniak entsteht o-Cyan-benzoesäure (S. 814) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **11**, 86, 90, 91; vgl. KUHARA, *Am.* **3**, 27; AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 303; ALLENDORFF, *B.* **24**, 2348). Bei der Einw. von Phthalylchlorid auf die wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumcarbonat wird Phthalylhydroxylamin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot OH$ (Syst. No. 3219) gebildet (LASSAR-COHN, *A.* **205**, 295). Beim Eintragen einer alkoh. Lösung von Hydrazinhydrat in die äther. Lösung von Phthalylchlorid unter Kühlung entsteht N.N'-Phthalyl-hydrazin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}$ (Syst. No. 3591) (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 73). Phthalylchlorid liefert beim Erhitzen mit Silberstaub Diphthalyl (Syst. No. 2769), Phthalsäureanhydrid und andere Produkte (ADOR, *A.* **164**, 230, 248). Beim Erhitzen einer Lösung von Phthalylchlorid in Benzol mit gepulvertem Bleinitrat entsteht glatt Phthalsäureanhydrid (LACHOWICZ, *B.* **17**, 1283).

Phthalylchlorid liefert mit Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ 3.3-Diphenyl-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{CO}>O$ (Phthalophenon) (Syst. No. 2471), sowie etwas Anthrachinon (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 523). HALLER, GUYOT (*Bl.* [3] **17**, 873) erhielten bei dieser Reaktion neben 3.3-Diphenyl-phthalid geringe Mengen 10.10-Diphenyl-anthron-(9) (Bd. VII, S. 547). Bei Anwendung ungenügender Mengen $AlCl_3$ erhält man nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser neben Diphenylphthalid 2-Benzoyl-benzoesäure (HA., GUY., *C. r.* **119**, 140; *Bl.* [3] **25**, 51). Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit Benzol und Zinkstaub im geschlossenen Rohr auf 220° entsteht in geringer Menge Anthrachinon (SICCARD, *B.* **7**, 1785). Mit Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ erfolgt Bildung von 3.3-Di-p-tolyl-phthalid (DE BERCHEM, *Bl.* [2] **42**, 168; LIMPRICHT, *A.* **299**, 287) und etwas 2-Methyl-10.10-di-p-tolyl-anthron-(9) (Bd. VII, S. 550) (GUY., *Bl.* [3] **17**, 968, 988). Phthalylchlorid liefert mit Natriummethylat Phthalsäuredimethylester, mit Natriumäthylat Phthalsäurediäthylester (GRAEBE, *B.* **16**, 860), mit Natriumbenzylat Phthalsäuredibenzylester (R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 781). Mit Cyclohexanol in Gegenwart von Pyridin entsteht Phthalsäuredicyclohexylester (S. 799) (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 274). Beim Erwärmen mit Phenol entsteht Phthalsäurediphenylester (S. 801) (SCHREDER, *B.* **7**, 705; PAWLEWSKI, *B.* **28**, 108); analog reagieren p-Kresol (R. MEYER, *B.* **26**, 209), Pseudocumenol (R. ME., *B.* **26**, 208), Thymol (JAKIMOWICZ, *B.* **28**, 1876) und Eugenol (ROGOW, *Ж.* **29**, 195; *B.* **30**, 1796; vgl. THOMS, *P. C. H.* **32**, 606). Die Reaktion zwischen Phthalylchlorid und Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ führte zu Phenolphthalein-diäthyläther (Syst. No. 2539) (HA., GUY., *C. r.* **120**, 297); analog erhält man mit o-Brom-anisol Dibromphenolphthalein-dimethyläther (GRANDE, *G.* **27** II, 68). Phthalylchlorid gibt mit dem Bleithiophenolat die Verbindung $C_6H_4(CO\cdot S\cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(S\cdot C_6H_5)_2}{CO}>O$ (S. 809) (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **66**, 350). Reagiert beim Erhitzen mit m-Kresol auf 200° unter Bildung des Dimethylfluorans nebenstehender Formel (Syst. No. 2751) (FERRARIO, NEUMANN, *Bl.* [4] **5**, 1100). Beim Erhitzen mit α-Naphthol im Wasserbade bildet sich neben einem alkaliunlöslichen Anteil das alkalilösliche α-Naphtholphthalein $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_{10}H_6\cdot OH)_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2545) (GRABOWSKI, *B.* **4**, 725; R. MEYER, *B.* **24**, 1415).

[Strukturformel: Dimethylfluoran — CO, O, C, O, CH_3, CH_3]

Beim Erhitzen mit β-Naphthol im Wasserbade bildet sich als Hauptprodukt Phthalsäure-di-β-naphthylester (nachgewiesen durch Verseifung zu Phthalsäure und β-Naphthol), sowie die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 2757) (R. MEYER, *B.* **24**, 1414; **26**, 205). Beim Erwärmen mit Resorcin im Wasserbade entsteht Allofluorescein (S. 809) (PAWLEWSKI, *B.* **28**, 2360; **31**, 1302; vgl. R. MEYER, *B.* **31**, 512). Phthalylchlorid liefert mit der Natriumverbindung des Acetylacetons in Äther Phthalylacetylaceton $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[:C(CO\cdot CH_3)_2]}{CO}>O$ (?) (Syst. No. 2495) und (durch Umlagerung des primär entstehenden

[Strukturformel: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{}>O$, $>C<$, $C_{10}H_6<$ O $>C_{10}H_6$]

Acetonylidenphthalids $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C(:CH\cdot CO\cdot CH_3)}{}}>O$) (Syst. No. 2480) α.γ-Diketo-β-acetyl-hydrinden (Bd. VII, S. 868) (BÜLOW, DESENISS, *B.* **37**, 4379[1])). Gibt mit der Natriumverbindung des Benzoylacetons in Äther Phthalylbenzoylaceton $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C=C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5}{}}>O$ (?) (Syst. No. 2499) (BÜ., KOCH, *B.* **37**, 579[1])). Mit dem Kaliumsalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers (S. 302) in wäßr. Lösung bildet sich Phthalyl-bis-benzhydroximsäureäthyläther (S. 803) (LOSSEN, *A.* **281**, 266). Phthalylchlorid liefert mit Natriummalonester in Äther Phthalylmalonsäurediäthylester $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C=C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}{}}>O$ (?) (Syst. No. 2621), Phthalyl-bis-malonsäurediäthylester $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2}{}}>O$ (?) (Syst. No. 2622) und den Ester $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C=C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}{}}>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?) (Syst. No. 1391) (WISLICENUS, *A.* **242**, 23[1])). Mit Natriumcyanessigester in siedendem Äther oder siedendem Benzol entstehen zwei isomere Formen des Phthalylcyanessigsäureäthylesters $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C=C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{}}>O$ (?) (Syst. No. 2621); arbeitet man in Benzol bei gewöhnl. Temp., so wird daneben Phthalyl-bis-cyanessigsäureäthylester $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C[CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2}{}}>O$ (?) (Syst. No. 2622) gebildet (MÜLLER, *A. ch.* [7] 1, 479, 499[1])). Durch Einw. von Salicylsäuremethylester bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure erhält man x-[2-Carboxy-benzoyl]-salicylsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1459) und den Dimethylester der Phthalyl-disalicylsäure $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C[C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2}{}}>O$ (?) (Syst. No. 2626) (LIMPRICHT, *A.* **303**, 280). Die Reaktion mit Natriumacetessigester in Äther führt zu Phthalylacetessigester $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C=C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{}}>O$ (?) (Syst. No. 2620) (E. FISCHER, KOCH, *B.* **16**, 651; BÜ., *A.* **236**, 185)[1]). Phthalylchlorid liefert mit benzolsulfinsaurem Natrium die Verbindung $C_6H_4(CO\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{C(SO_2\cdot C_6H_5)_2}{}}>O$ (S. 809); analog verläuft die Reaktion mit p-toluolsulfinsaurem Natrium (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **66**, 349, 350). Phthalylchlorid liefert mit Aminoacetal in äther. Lösung Phthalyl-bis-aminoacetal $C_6H_4[CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$ (ALEXANDER, *B.* **27**, 3102). Beim Eintröpfeln von Phthalylchlorid in eine mit Kältegemisch gekühlte alkoh. oder äther. Lösung von überschüssigem Anilin entsteht Phthalsäuredianilid $C_6H_4(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1618) (ROGOW, *B.* **30**, 1442; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 342; DUNLAP, CUMMER, *Am. Soc.* **25**, 616; vgl. KUHARA, FUKUI, *Am.* **26**, 456; KU., KOMATSU, *C.* **1909 II**, 982). Läßt man 3 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so wird neben dem als Hauptprodukt entstehenden Phthalsäuredianilid Phthalanil $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{CO}{}}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3210) gebildet (DU., CU., *Am. Soc.* **25**, 615; vgl. KU., F., *Am.* **26**, 455). Mit Monomethylanilin in alkoh. Lösung unter Kühlung entsteht Phthalsäure-bis-[N-methyl-N-phenyl-amid] (ROGOW, *B.* **30**, 1443). Mit Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ erfolgt Kondensation zu 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2643) und zu Phthalgrün (Syst. No. 1877) (O. FISCHER, *B.* **12**, 1691; *A.* **206**, 103). Beim Erwärmen von Phthalylchlorid mit o-Phenylendiamin entstehen Phthalsäure-bis-[(2-amino-phenyl)-amid] $C_6H_4(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2)_2$ (Syst. No. 1751), 2-[2-Carboxy-phenyl]-benzimidazol $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C<\underset{N}{\overset{NH}{}}>C_6H_4$ (Syst. No. 3650) und als Hauptprodukt o-Phenylen-bis-phthalimid $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{CO}{}}>N\cdot C_6H_4\cdot N<\underset{CO}{\overset{CO}{}}>C_6H_4$ (Syst. No. 3218); mit p-Phenylendiamin in Eisessig erhält man [4-Amino-phenyl]-phthalimid $C_6H_4<\underset{CO}{\overset{CO}{}}>N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 3218) und p-Phenylen-bis-phthalimid (Syst. No. 3218) (R. MEYER, *A.* **347**, 51, 53; vgl. THIELE, FALK,

[1]) Vgl. hierzu folgende nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen: SCHEIBER, *A.* **389**, 125; v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1106; SCHEIBER, HOPFER, *B.* **53**, 898.

A. **347**, 116). Beim Versetzen der äther. Lösung von Phthalylchlorid mit überschüssigem Phenylhydrazin unter Kühlung wird N-Phenyl-N'-phthalyl-hydrazin $C_6H_4<{CO \atop CO}>N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3219) gebildet (Pickel, *A.* **232**, 233). Bei der Einw. von Phthalylchlorid auf α-Picolin in Benzol entstehen die Verbindung $C_6H_4<{CCl \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N \atop CO}>O$ (?) (s. bei α-Picolin, Syst. No. 3052) und Pyrophthalon $C_6H_4<{CO \atop CO}>CH \cdot C_5H_4N$ (Syst. No. 3225) (v. Huber, *B.* **36**, 1658; vgl. Eibner, Hofmann, *B.* **37**, 3025; Ei., Löbering, *B.* **39**, 2450). Erwärmt man 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid mit 3 Mol.-Gew. Chinaldin in Benzol und behandelt nach Verdampfen des Benzols das Reaktionsprodukt mit Alkohol, so erhält man die Verbindung $C_6H_4<{C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_9H_6N \atop CO}>O$ (?) (s. bei Chinaldin, Syst. No. 3079); kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man Chinophthalon (Chinolingelb) $C_6H_4<{CO \atop CO}>CH \cdot C_9H_6N$ (Syst. No. 3228) (Eibner, Lange, *A.* **315**, 321, 343; vgl. Ei., Merkel, *B.* **37**, 3009). Phthalylchlorid liefert mit Zinkdimethyl 3.3-Dimethyl-phthalid (Syst. No. 2463) (Rjasantzew, *Bl.* [3] 1, 167), mit Zinkdiäthyl 3.3-Diäthyl-phthalid (Wischin, *A.* **143**, 260; Rja.). Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit Quecksilberdiphenyl in Benzol auf 150—160° entsteht 3.3-Diphenyl-phthalid (Phthalophenon) (Noelting, *B.* **17**, 388).

Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 88°[1]), 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan $C_6H_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$ oder 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid, $2^1.2^1.2^1$-Trichlor-o-toluylchlorid $CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. Neben der bei 47° schmelzenden Verbindung $C_8H_4OCl_4$ (s. u.) beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit etwas über 1 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 210—220° (Vongerichten, *B.* **13**, 419). Aus 1 Mol.-Gew. Phthalid und 3 Mol.-Gew. PCl_5 bei 100—150° (V., *B.* **13**, 418). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 245° (Claus, Hoch, *B.* **19**, 1188). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (Bodewig, *Z. Kr.* **5**, 564; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 709). F: 88° (V.; Cl., Ho.). Kp: ca. 275° (Zers.) (V.), 274° (Cl., Ho.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, unlöslich in Wasser (V.). — Zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit wäßr. Kali, schneller mit alkoh. Kali (V.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erfolgt schnelle Zersetzung unter Bildung von Phthalsäure (V.). Durch Einw. von Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man je nach der Dauer der Reaktion Anthrachinon, ms-Oxy-ms-phenyl-anthron (Bd. VIII, S. 215) und schließlich ms.ms-Diphenyl-anthron (Bd. VII, S. 547) (Haller, Guyot, *Bl.* [3] **17**, 875); in analoger Weise erhält man mit Toluol 2-Methyl-10.10-di-p-tolyl-anthron (Bd. VII, S. 550) (Guyot, *Bl.* [3] 17, 988). Durch Einw. von Phenol und Behandlung des Produktes mit Kalilauge entsteht Phthalsäurediphenylester (S. 801) (V.). Mit Anilin entsteht die Verbindung $C_{20}H_{14}ON_2$ (s. u.) (V.). Bei der Einw. von Dimethylanilin in CS_2-Löung bei Gegenwart von $AlCl_3$ wird Phthalgrün (Syst. No. 1877) gebildet (Ha., G., *C. r.* **125**, 222, 1154).

Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 47°[1]), 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid, $2^1.2^1.2^1$-Trichlor-o-toluylchlorid $CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ oder 1.1.3.3-Tetrachlorphthalan $C_6H_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$. *B.* Entsteht neben der bei 88° schmelzenden Verbindung $C_8H_4OCl_4$ (s. o.) beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 210° bis 220° (Vongerichten, *B.* **13**, 419). — Tafeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (Bodewig, *Z. Kr.* **5**, 564; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 709). F: 47° (V.), 48° (Haller, Guyot, *Bl.* [3] **17**, 874). Kp: 262° (Zers.) (V.). — Verhält sich gegen KOH, H_2SO_4 und beim Erwärmen mit Anilin wie die bei 88° schmelzende Verbindung (V.). Durch Einw. von Phenol und Behandlung des Produktes mit Kalilauge entsteht Phthalsäurediphenylester und Phenolphthalein (V.).

Verbindung $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_4<{C(:N \cdot C_6H_5) \atop C(:N \cdot C_6H_5)}>O$ bezw. $C_6H_4<{C(:N \cdot C_6H_5) \atop CO}>N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 88° (s. o.) oder der Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 47° (s. o.) mit Anilin auf 70° (Vongerichten, *B.* **13**, 420). — Gelbe Schüppchen (aus heißem Alkohol). F: 152—153°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Äther, löslich in kaltem Alkohol, schwerer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

---

[1]) Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Ott (*B.* **55**, 2108) ist der Verbindung vom Schmelzpunkt 88° die Formel $C_6H_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$, der Verbindung vom Schmelzpunkt 47° die Formel $C_6H_4<{CCl_3 \atop COCl}$ zuzuerteilen.

Löslich in konz. Salzsäure und Eisessig und daraus durch Wasser fällbar. — Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 200° in Anilin und Phthalsäure.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4(CO\cdot S\cdot C_6H_5)_2$ oder $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(S\cdot C_6H_5)_2\\CO\end{smallmatrix}>O$. *B.* Aus Phthalylchlorid und Bleithiophenolat (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **66**, 350). — Blättchen (aus Alkohol). F: 84—85°. Mit $KMnO_4$ in Eisessig entsteht die Verbindung $C_{20}H_{14}O_6S_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{20}H_{14}O_6S_2 = C_6H_4(CO\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$ oder $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(SO_2\cdot C_6H_5)_2\\CO\end{smallmatrix}>O$. *B.* Aus Phthalylchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol (T., H., *J. pr.* [2] **66**, 349). Durch Oxydation der Verbindung $C_{20}H_{14}O_2S_2$ (s. o.) mit $KMnO_4$ in Eisessig (T., H., *J. pr.* [2] **66**, 351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°.

Verbindung $C_{28}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(CO\cdot S\cdot C_{10}H_7)_2$ oder $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(S\cdot C_{10}H_7)_2\\CO\end{smallmatrix}>O$. *B.* Aus Phthalylchlorid und β-Naphthylmercaptan-natrium in Alkohol (T., H., *J. pr.* [2] **66**, 351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°.

Verbindung $C_{22}H_{18}O_6S_2 = C_6H_4(CO\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ oder $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2\\CO\end{smallmatrix}>O$. *B.* Aus Phthalylchlorid und p-toluolsulfinsaurem Natrium in Alkohol (T., H., *J. pr.* [2] **66**, 350). — Glänzende Nadeln. F: 239°.

Allofluorescein $C_{14}H_8O_4 = CO<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\O\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Phthalylchlorid mit Resorcin im Wasserbade; man erhitzt das Produkt einige Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 160°, dampft ein und kocht den Rückstand wiederholt mit Alkohol und Essigsäure aus (PAWLEWSKI, *B.* **28**, 2360; vgl. R. MEYER, *B.* **31**, 512). — Mikroskopische Tafeln mit scharf abgestumpften Kanten (nach dem Erhitzen des Produktes mit Essigsäureanhydrid auf 130—150°) (P., *B.* **31**, 1302). F: 140° (P., *B.* **28**, 2361). Fast unlöslich in den üblichen Solvenzien, wenig löslich in siedendem Essigsäureanhydrid und Essigester; löst sich nach dem Trocknen sehr schwer in konz. Alkalien; diese Lösungen fluorescieren grün (P., *B.* **28**, 2361). Absorptionsspektrum: P., *B.* **28**, 2361.

Phthalsäure-monoamid, Phthalamidsäure $C_8H_7O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Lösen von o-Cyan-benzoesäure in 3 Tln. konz. Schwefelsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **11**, 98). Das Ammoniumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Phthalsäureanhydrid in heißem Alkohol mit Ammoniak (LAURENT, *A. ch.* [3] **23**, 117; *J. pr.* [1] **45**, 174; *J.* **1847/48**, 589; vgl. MARIGNAC, *A.* **42**, 220). Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von Phthalimid mit Barytwasser (KUHARA, *Am.* **3**, 29), das Kaliumsalz bei längerem Kochen von Phthalimidkalium mit Wasser (LANDSBERG, *A.* **215**, 197). — *Darst.* Man läßt Phthalimid 1—2 Stdn. lang mit 25%iger Kalilauge stehen, versetzt dann mit konz. Salzsäure in geringem Überschuß und saugt die bald sich ausscheidenden Krystalle von Phthalamidsäure ab (ASCHAN, *B.* **19**, 1402). — Prismen. F: 148—149° (A.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, wenig in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (A.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 850,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,6\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 379). — Zerfällt schon bei 155° glatt in Phthalimid und Wasser (A.). Geht durch kochendes Wasser schnell in saures phthalsaures Ammonium über (A.). Eisessig bewirkt Zersetzung in Phthalsäureanhydrid und NH_3 (A.). — $NH_4C_8H_6O_3N$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (LAU.). — $KC_8H_6O_3N$. Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (LAND.). — $AgC_8H_6O_3N$. Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (LAND.). — $Ba(C_8H_6O_3N)_2 + H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser durch Alkohol). Leicht löslich in Wasser (LAND.). — Methylaminsalz $CH_5N + C_8H_7O_3N$. *B.* Aus Phthalamidsäure und Methylamin in absol. Alkohol (KOMATSU, *C.* **1909 II**, 983). Nadeln. F: 146—148°. Löslich in Alkohol, Wasser, unlöslich in Äther.

N-[β-Brom-äthyl]-phthalamidsäure $C_{10}H_{10}O_3NBr = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von doppeltnormalem alkoh. Kali auf eine eisgekühlte alkoh. Lösung von N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid (GABRIEL, *B.* **38**, 2398). — Nadeln (aus Essigester). F: 125,5°. — Wird von siedendem Wasser in das Hydrobromid der Anhydroverbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\CO-O-CH_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4298) übergeführt.

N-[β-Brom-propyl]-phthalamidsäure $C_{11}H_{12}O_3NBr = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von N-[β-Brom-propyl]-phthalimid in Alkohol mit alkoh. Kali unter Kühlung (MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* **40**, 4400). — Platten (aus Essigester). F: 126°. — Bildet, über den Schmelzpunkt erhitzt, N-[β-Brom-propyl]-phthalimid zurück.

N-[γ-Brom-propyl]-phthalamidsäure $C_{11}H_{12}O_3NBr = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid durch Einw. von alkoh. Kali bei 0° oder durch Schütteln mit vierfach normalem wäßr. Kali bis zur Lösung (GABRIEL, *B.* **38**, 2392). — Nadeln (aus Essigester). F: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Äther. — Mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid, neben Phthalsäure und dem Hydrobromid des γ-Brom-propylamins; die beiden letzten Verbindungen bilden sich ausschließlich beim Eindampfen mit verd. Bromwasserstoffsäure. Durch Kochen mit alkoh. Kali erhält man die Anhydroverbindung $C_6H_4<^{CO\cdot NH\cdot CH_2}_{CO-O-CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 4298) und dann Phthalsäure-mono-[γ-amino-propylester] (S. 804).

N.N-Diisobutyl-phthalamidsäure $C_{16}H_{23}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Diisobutylamin (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1162). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, weniger in Aceton und 40%igem Alkohol.

N-d-Amyl-phthalamidsäure $C_{13}H_{17}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von N-d-Amyl-phthalimid (dargestellt aus optisch reinem rechtsdrehendem Amylbromid, Bd. I, S. 136) mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (MARCKWALD, *B.* **37**, 1048). — Blättchen (aus Benzol). F: 123°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Phthalsäure und d-Amylamin (Bd. IV, S. 178).

N-Isoamyl-phthalamidsäure $C_{13}H_{17}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. N-Isoamyl-phthalimid mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge bis zur Lösung (NEUMANN, *B.* **23**, 998). — Krystallinisch. F: 114—115°. — $AgC_{13}H_{16}O_3N$.

N-[β-Phenoxy-äthyl]-phthalamidsäure $C_{16}H_{15}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-[β-Phenoxy-äthyl]-phthalimid mit Kalilauge (CHR. SCHMIDT, *B.* **22**, 3255). — Krystallinisch. F: 125°. — Beim Erhitzen auf 140°, beim Kochen mit Alkohol oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung entsteht N-[β-Phenoxy-äthyl]-phthalimid. Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Phthalsäure, β-Phenoxy-äthylamin (Bd. VI, S. 172) und N-[β-Phenoxy-äthyl]-phthalimid.

N-[β-p-Kresoxy-äthyl]-phthalamidsäure $C_{17}H_{17}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-[β-p-Kresoxy-äthyl]-phthalimid mit sehr verd. Kalilauge (SCHREIBER, *B.* **24**, 191). — Krystalle. F: 137°. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Phthalsäure, β-p-Kresoxy-äthylamin (Bd. VI, S. 400) und N-[β-p-Kresoxy-äthyl]-phthalimid. — $AgC_{17}H_{16}O_4N$. Krystallinischer Niederschlag.

N-[β-(2.4-Dimethyl-phenoxy)-äthyl]-phthalamidsäure $C_{18}H_{19}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β-(2.4-Dimethyl-phenoxy)-äthyl]-phthalimid mit verd. Natronlauge im Wasserbade bis zur Lösung (SCHRADER, *B.* **29**, 2400). — Nadeln (aus Benzol). F: 130—131°. Unlöslich in Wasser und Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Phthalsäure und β-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-äthylamin (Bd. VI, S. 488).

N-[β-Benzylthio-äthyl]-phthalamidsäure $C_{17}H_{17}O_3NS = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man löst N-[β-Benzylthio-äthyl]-phthalimid in 10%iger Kalilauge (MICHELS, *B.* **25**, 3050). — $AgC_{17}H_{16}O_3NS$. Amorpher Niederschlag.

Bis-[β-(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-sulfon („Diäthylsulfon-diphthalamidsäure") $C_{20}H_{20}O_8N_2S = (HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Aus Bis-[β-phthalimido-äthyl]-sulfon und alkoh. Kali (GABRIEL, *B.* **24**, 3103). — Nadeln. — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht β.β'-Diamino-diäthylsulfon, Phthalsäure und Bis-[β-phthalimido-äthyl]-sulfon. — $Ag_2C_{20}H_{18}O_8N_2S$. Schleimiger Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser krystallinisch wird.

Bis-[β-(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-disulfid $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2 = [HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Kochen von N-[β-Rhodan-äthyl]-phthalimid mit 10%iger Kalilauge (COBLENTZ, *B.* **24**, 2131). — Schuppen. F: 128—130°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° entsteht β.β'-Diamino-diäthyldisulfid und Phthalsäure.

Bis-[β-(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-diselenid $C_{20}H_{20}O_6N_2Se_2 = [HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Se-]_2$. *B.* Beim Kochen von N-[β-Selencyan-äthyl]-phthalimid mit verd. Kalilauge (COBLENTZ, *B.* **24**, 2134). — Krystalle. F: 118—119°. — Konz. Salzsäure spaltet bei 180° in β.β'-Diamino-diäthyldiselenid und Phthalsäure.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-phthalamidsäure $C_{17}H_{17}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[γ-Phenoxy-propyl]-phthalimid mit verd. Kalilauge (LOHMANN, *B.* **24**, 2633). — Krystallpulver. F: 134°. Löslich in Alkohol, sonst unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Beim Kochen der alkoh. Lösung entsteht N-[γ-Phenoxy-propyl]-phthalimid. Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen

Phthalsäure, γ-Phenoxy-propylamin und N-[γ-Phenoxy-propyl]-phthalimid. — $AgC_{17}H_{16}O_4N$. Gallertartiger Niederschlag; wird beim Erwärmen krystallinisch.

Bis-[γ-(2-carboxy-benzamino)-propyl]-sulfon $C_{22}H_{24}O_8N_2S = (HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Lösen von Bis-[γ-phthalimido-propyl]-sulfon in warmer alkoh. Kalilauge (LEHMANN, *B.* **27**, 2175). — Nadeln. F: 181—186°. — Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Phthalsäure und γ.γ'-Diamino-dipropylsulfon.

Bis-[γ-(2-carboxy-benzamino)-propyl]-disulfid $C_{22}H_{24}O_6N_2S_2 = [HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Kochen von N-[γ-Rhodan-propyl]-phthalimid mit 10%iger Kalilauge (GABRIEL, LAUER, *B.* **23**, 89). — Blätter (aus Eisessig durch Wasser). F: 136°. — Konz. Salzsäure spaltet im geschlossenen Rohr bei 200° in Phthalsäure und γ.γ'-Diamino-dipropyldisulfid.

Bis-[γ-(2-carboxy-benzamino)-propyl]-diselenid $C_{22}H_{24}O_6N_2Se_2 = [HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Se-]_2$. *B.* Beim Kochen von N-[γ-Selencyan-propyl]-phthalimid mit verd. Kalilauge (COBLENTZ, *B.* **24**, 2135). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°. — Konz. Salzsäure spaltet bei 180° in γ.γ'-Diamino-dipropyldiselenid und Phthalsäure.

N-[β-Benzylsulfon-allyl]-phthalamidsäure $C_{18}H_{17}O_5NS = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β.β-Bis-benzylsulfon-propyl]-phthalimid mit starker Kalilauge (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2764; P., Privatmitteilung). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193—194°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure die Verbindung $C_{10}H_{13}N$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{13}N$ (vielleicht β-Benzyl-allylamin $H_2N\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$). *B.* Beim Kochen von N-[β-Benzylsulfon-allyl]-phthalamidsäure (s. o.) mit starker Salzsäure (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2765). — Nadeln. F: 84—85°. — Addiert Brom in Chloroformlösung. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195—200°. Ziemlich löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Körnige Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 211° bis 214° (Zers.).

N-Methylen-phthalamidsäure $C_9H_7O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:CH_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von Phthalamid mit 40%iger Formaldehydlösung auf 100° im geschlossenen Rohr (PULVERMACHER, *B.* **26**, 957). — Prismatische Stäbchen (aus Benzol). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Phthalimid und Formaldehyd. — $AgC_9H_6O_3N$ (über konz. Schwefelsäure). Pulver.

N-Acetalyl-phthalamidsäure $C_{14}H_{19}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von Phthalyl-bis-aminoacetal (S. 814) mit konz. alkoh. Kali auf 60° (ALEXANDER, *B.* **27**, 3103). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus wasserhaltigem Äther + Petroläther). Schmilzt gegen 100° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

N-[β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-phthalamidsäure $C_{21}H_{33}O_7NS_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_5H_{11})_2\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von N-[β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-phthalimid mit starker Kalilauge (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2758). — Glasartige Masse. F: 65—70°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure in Phthalsäure und [β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin gespalten. — Ammoniumsalz. Dissoziiert beim Eindampfen der Lösung in NH_3 und die Säure. — $KC_{21}H_{32}O_7NS_2$. Krystalle (aus Alkohol durch Äther). F: 151—152°.

N-Acetyl-phthalamidsäure $C_{10}H_9O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid mit Natriumacetamid in Gegenwart von Benzol bei 50° (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **89**, 712). Beim Erwärmen von N-Acetyl-phthalimid mit der berechneten Menge verd. Sodalösung auf 60° (T., H.). — Platten (aus Wasser). F: 165°. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol. — Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht N-Acetyl-phthalimid.

N-Benzoyl-phthalamidsäure $C_{15}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit Natriumbenzamid und Benzol auf 90—95° (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **89**, 710). Aus N-Benzoyl-phthalimid mit Sodalösung im Wasserbade (T., H., *Soc.* **89**, 711). — Nadeln (aus Wasser oder aus Methylalkohol durch Wasser). F: 123° bis 124°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, in Aceton, leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt mit Acetylchlorid N-Benzoyl-phthalimid; dieses bildet sich auch mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Piperidin.

Phthalsäure-monoureid, N-Carbaminyl-phthalamidsäure, Phthalursäure $C_9H_8O_4N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und Harnstoff auf 110—120° (PIUTTI, *G.* **12**, 170; *A.* **214**, 19). — Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther (P.).

1 Tl. löst sich bei 99° in 28,9 Tln. Wasser (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}9 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 379). — Zersetzt sich beim Erhitzen in CO_2, NH_3 und Phthalimid; beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht Phthalimid und Phthalsäure (P.). Mit $POCl_3$ wird die Verbindung $C_6H_4{<}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO$ (Syst. No. 3622) gebildet (P.). — $NaC_9H_7O_4N_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (P.). — $AgC_9H_7O_4N_2$. Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $Ba(C_9H_7O_4N_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser (P.).

Phthalsäure-monoguanidid, N-Guanyl-phthalamidsäure $C_9H_9O_3N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von rhodanwasserstoffsaurem Guanidin, Phthalsäureanhydrid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 42; *Am.* **9**, 220). — Prismen (aus Wasser). F: 202—203°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

4-[2-Carboxy-benzoyl]-semicarbazid bezw. **1-[2-Carboxy-benzoyl]-semicarbazid** $C_9H_9O_4N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Lösen der aus Phthalsäureanhydrid und salzsaurem Semicarbazid entstehenden Verbindung $C_9H_7O_3N_3$ (Syst. No. 3214) in Alkalien (DUNLAP, *Am. Soc.* **27**, 1096, 1107). — Prismen (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Geht beim Erhitzen wieder in die Verbindung $C_9H_7O_3N_3$ über.

Phthalsäure-monothioureid, N-Thiocarbaminyl-phthalamidsäure, Thiophthalursäure $C_9H_8O_3N_2S = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Thioharnstoff und Phthalsäureanhydrid auf 130° (PIUTTI, *G.* **12**, 174; *A.* **214**, 24). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). F: 171—172° (Zers.). Fast unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol. — Zerfällt, auf den Schmelzpunkt erhitzt, in NH_3, Kohlenoxysulfid und Phthalimid. Beim Kochen der alkoh. Lösung mit HgO entstehen HgS, Harnstoff, Phthalsäure und Phthalsäure-monoäthylester. Beim Erhitzen der absol.-alkoh. Lösung mit Kupfer auf 120—130° im geschlossenen Rohr entstehen Phthalsäure-monoäthylester und Thioharnstoff. — $Ba(C_9H_7O_3N_2S)_2 + 7H_2O$. Nädelchen (aus Wasser).

Phthalamidsäure-N-essigsäure, N-[2-Carboxy-benzoyl]-glycin $C_{10}H_9O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Phthalylglycin (Syst. No. 3214) in die heiße wäßr. Lösung eines Alkalis oder Erdalkalis bis zur neutralen Reaktion (REESE, *A.* **242**, 6). Bei kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. Phthalylglycinäthylester mit 2 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge (GABRIEL, KROSEBERG, *B.* **22**, 427). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 105—106° (G., K.). — Wird beim Kochen mit Salzsäure in Phthalsäure und Glycin gespalten (G., K.). — $Na_2C_{10}H_7O_5N$ (bei 110°). Porzellanartige Masse. Unlöslich in Alkohol (R.). — $Ag_2C_{10}H_7O_5N$. Tafeln oder Oktaeder (aus Wasser) (R.).

Phthalamidsäure-N-[α-propionsäure], N-[2-Carboxy-benzoyl]-alanin $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der Lösung von 1 Mol.-Gew. Phthalylalanin in 2 Mol.-Gew. Kalilauge (ANDREASCH, *M.* **25**, 782). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 90° wasserfrei. F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Petroläther. — Bei längerem Trocknen bei höherer Temperatur findet Rückbildung von Phthalylalanin statt. — $BaC_{11}H_9O_5N + 4H_2O$. Schüppchen (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht teilweise beim Liegen an der Luft.

Phthalamidsäure-N-[α-isocapronsäure], N-[2-Carboxy-benzoyl]-leucin $C_{14}H_{17}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Aktive Form. *B.* Beim Auflösen von aktivem Phthalylleucin in heißer Natronlauge, bis die alkal. Reaktion verschwunden ist (REESE, *A.* **242**, 17). Beim Eintragen von Phthalylchlorid in eine kochende Lösung von l-Leucin (Bd. IV, S. 437) in alkoh. Kali (REESE, *B.* **21**, 277). — Krystalle (aus Äther). F: 132° (Zers.) (R., *B.* **21**, 278). Unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroin, löslich in Alkohol und Äther (R., *A.* **242**, 20). Ist in alkoh. Lösung linksdrehend (R., *B.* **21**, 278). — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt wird Phthalylleucin zurückgebildet (R., *A.* **242**, 20). Wird von heißem Wasser in Phthalsäure und Leucin gespalten (R., *A.* **242**, 20). — $Na_2C_{14}H_{15}O_5N$. Amorph. Unlöslich in Alkohol (R., *A.* **242**, 18). — $K_2C_{14}H_{15}O_5N$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (R., *A.* **242**, 18). — $BaC_{14}H_{15}O_5N$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt (R., *A.* **242**, 19). — $Pt(NH_3)_4(C_{14}H_{15}O_5N)$. Tafeln (aus Wasser durch Alkohol und Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Ligroin (R., *A.* **242**, 19).

b) Inaktive Form. *B.* Beim Auflösen von inakt. Phthalylleucin in heißer Natronlauge, bis die alkal. Reaktion verschwunden ist (REESE, *A.* **242**, 17, 21). — F: 152—153° (Zers.). Verhält sich wie die aktive Form (s. o.). — Das Kaliumsalz wird aus konz. wäßr. Lösung durch Alkohol in verfilzten Nadeln gefällt. — $Ag_2C_{14}H_{15}O_5N$. Flockiger Niederschlag.

Phthalamidsäure-N-allylmalonsäure, α-**[2-Carboxy-benzamino]-allylmalonsäure** $C_{14}H_{13}O_7N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot CH:CH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus α-Phthalimido-allylmalonsäure-diäthylester durch Natronlauge (SÖRENSEN, *B.* **41**, 3388). — Liefert beim Eindampfen mit Salzsäure α-Amino-allylessigsäure (Bd. IV, S. 467).

Äthylen-bis-phthalamidsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-äthylendiamin $C_{18}H_{16}O_6N_2 = [HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2-]_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von $\alpha.\beta$-Diphthalimido-äthan mit Kalilauge (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2670 Anm.). — Nadeln (aus Wasser).

Trimethylen-bis-phthalamidsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-trimethylendiamin $C_{19}H_{18}O_6N_2 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von $\alpha.\gamma$-Diphthalimido-propan mit Kalilauge (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2670). — Krystalle. Beginnt bei ca. 70° sich zu zersetzen. — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Phthalsäure und Trimethylendiamin. — $Ag_2C_{19}H_{16}O_6N_2$. Prismen.

Pentamethylen-bis-phthalamidsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-pentamethylendiamin $C_{21}H_{22}O_6N_2 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von $\alpha.\varepsilon$-Diphthalimido-pentan mit wäßr. Kalilauge und einigen Tropfen Alkohol (v. BRAUN, *B.* **37**, 3586). — Krystallinisches Pulver (aus wenig Alkohol durch Äther). F: 156° (Zers.). — Beim Schmelzen wird $\alpha.\varepsilon$-Diphthalimido-pentan zurückgebildet. Letzteres entsteht auch neben Phthalsäure und Pentamethylendiamin beim Kochen der Säure mit konz. Salzsäure.

Dekamethylen-bis-phthalamidsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-dekamethylendiamin $C_{26}H_{32}O_6N_2 = \{HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2-\}_2$. *B.* Aus $\alpha.\varkappa$-Diphthalimido-decan durch Erwärmen mit wäßr.-alkoh. Kali (v. BRAUN, *B.* **42**, 4551). — Krystalle (aus Alkohol durch Ligroin). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Säuren $\alpha.\varkappa$-Diphthalimido-decan neben wenig Dekamethylendiamin und Phthalsäure.

Oxy-trimethylen-bis-phthalamidsäure, $\beta.\beta'$-**Bis-[2-carboxy-benzamino]-isopropylalkohol** $C_{19}H_{18}O_7N_2 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. symm. Diphthalimido-isopropylalkohol mit 2 Mol.-Gew. wäßr. Kalilauge (GÖDECKEMEYER, *B.* **21**, 2690). — Nadeln. F: 120°. — Verharzt leicht. Geht beim Erhitzen auf 128° wieder in symm. Diphthalimido-isopropylalkohol über. Zerfällt beim Eindampfen mit Salzsäure in Phthalsäure und β-Oxy-trimethylendiamin (Bd. IV, S. 290). — $Ag_2C_{19}H_{16}O_7N_2$. Krystalle.

Acetonylen-bis-phthalamidsäure, $\alpha.\alpha'$-**Bis-[2-carboxy-benzamino]-aceton** $C_{19}H_{16}O_7N_2 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Man löst $\alpha.\alpha'$-Diphthalimido-aceton möglichst schnell in warmer 10%iger Kalilauge durch Digerieren im Wasserbade (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1043). — Krystallpulver. F: 105—107°. — $Ag_2C_{19}H_{14}O_7N_2$. Körniger Niederschlag.

$\alpha.\delta$-**Bis-[2-carboxy-benzamino]-butan-**$\alpha.\alpha$-**dicarbonsäure** $C_{22}H_{20}O_{10}N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus $\alpha.\delta$-Diphthalimido-butan-$\alpha.\alpha$-dicarbonsäure-diäthylester durch Natronlauge; beim nachfolgenden Übersättigen mit Salzsäure ohne Kühlung erhält man die wasserfreie Säure; säuert man mit Salzsäure schwach und unter guter Kühlung an, so erhält man das Hydrat (SÖRENSEN, *Comptes rendus du Lab. Carlsberg* **6**, 38, 41; *C.* **1903** II, 34). — Krystallpulver. F: 192—193° (korr.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Hydrat $C_{22}H_{20}O_{10}N_2 + 4H_2O$. Schmilzt bei 101—106° unter Aufschäumen. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Verliert über Schwefelsäure im Vakuum nur teilweise das Krystallwasser. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter CO_2-Entwicklung in Phthalsäure und $\alpha.\delta$-Diamino-valeriansäure (Bd. IV, S. 424) gespalten.

$\alpha.\delta$-**Bis-[2-carboxy-benzamino]-butan-**$\alpha.\alpha.\delta.\delta$-**tetracarbonsäure** $C_{24}H_{20}O_{14}N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* 76 g $\alpha.\delta$-Diphthalimido-butan-$\alpha.\alpha.\delta.\delta$-tetracarbonsäure-tetraäthylester, mit Alkohol durchfeuchtet, werden mit einer 60—70° warmen Lösung von 60 g NaOH in 120 ccm Wasser versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt; man fügt nach dem Abkühlen 120 ccm 5n-Salzsäure hinzu und fällt die filtrierte Lösung durch allmählichen Zusatz von 250 ccm konz. Salzsäure unter Kühlung (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 266; *C.* **1908** II, 682). — Krystalle mit $2H_2O$. Zersetzt sich von 210° ab. Schmilzt augenblicklich bei 240° (Bloc MAQUENNE) unter Zersetzung. In den üblichen neutralen Lösungsmitteln unlöslich. — Wird durch Erhitzen mit Wasser oder verd. Säuren unter CO_2-Entwicklung zum Teil in $\alpha.\alpha'$-Diamino-adipinsäure (Bd. IV, S. 496) und Phthalsäure zersetzt.

Phthalsäure-methylester-amid, Phthalamidsäure-methylester $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus phthalamidsaurem Silber durch Methyljodid in Aceton

(HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 18, 364). — F: 98—102°. Zersetzt sich bei etwa 140° in Phthalimid und Methylalkohol.

Phthalimid $C_8H_5O_2N$ s. Syst. No. 3207.

Phthalsäure-diamid, Phthalamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH_2)_2$. Bei mehrwöchigem Stehen von Phthalsäure-diäthylester mit methylalkoholischem Ammoniak (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 11, 100). Bei 1—2-stdg. Stehen von Phthalimid mit konz. Ammoniak (ASCHAN, *B.* 19, 1399). — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 219—220° unter Entwicklung von NH_3 und Bildung von Phthalimid (BÜLOW, *A.* 236, 188). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (WISLICENUS, *B.* 17 Ref., 530). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 291,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 265). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, schneller mit Salzsäure, in NH_3 und Phthalimid (A.). Beim Behandeln mit KBrO und Kalilauge entsteht Benzoylenharnstoff $C_6H_4<\begin{matrix}NH \cdot CO\\CO \cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3591) (H., v. D., *R.* 10, 9). Beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehydlösung im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht N-Methylen-phthalamidsäure (S. 811) (PULVERMACHER, *B.* 26, 956). Phthalamid liefert beim Kochen mit essigsäurefreiem Acetanhydrid als Hauptprodukt 2-Cyan-benzamid (S. 815), daneben Phthalonitril, Phthalimid und N-Acetylphthalimid (BRAUN, TSCHERNIAC, *B.* 40, 2710).

N-Äthyl-N'-[β-brom-äthyl]-phthalamid $C_{12}H_{15}O_2N_2Br = C_2H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Man löst 14 g N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid in 70 ccm heißem Alkohol, kühlt auf 0° ab und versetzt allmählich mit 16 ccm 33%iger Äthylaminlösung (RISTENPART, *B.* 29, 2528). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 127°.

N-Äthyl-N'-vinyl-phthalamid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH:CH_2$. *B.* Man löst 14 g N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid in 70 ccm heißem Alkohol, kühlt auf 0° ab und versetzt allmählich mit 16 ccm 33%iger Äthylaminlösung; man dampft die nach kurzem Stehen vom ausgeschiedenen N-Äthyl-N'-[β-brom-äthyl]-phthalamid (s. o.) abfiltrierte Lösung zum Sirup ein und versetzt den Rückstand mit Wasser (RISTENPART, *B.* 29, 2528). — Krystalle (aus Benzol oder Ligroin). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt mit Salzsäure in N-Äthyl-phthalimid und Äthylenimin C_2H_5N (Syst. No. 3035). — $C_{12}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Amorph. F: 125—127°. — $2C_{12}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. F: 195—196°. — **Pikrat** $C_{12}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystallinisch. F: 172°.

Phthalyl-bis-aminoacetaldehyd $C_{12}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHO)_2$. *B.* Durch Verseifung von Phthalyl-bis-amino-acetal (s. u.) mit Salzsäure (ALEXANDER, *B.* 27, 3103). — $C_{12}H_{12}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

Phthalsäure-bis-acetalylamid, Phthalyl-bis-aminoacetal $C_{20}H_{32}O_6N_2 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von 1 Tl. Phthalylchlorid in 10 Tln. Äther in eine Lösung von 2,13 Tln. Aminoacetal in 21 Tln. Äther unter Kühlung (ALEXANDER, *B.* 27, 3102). — Nadeln. F: 90°. Zersetzt sich bei etwa 100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In kaltem Wasser etwas leichter löslich als in heißem Wasser.

Phthalyldikreatin $C_{16}H_{20}O_6N_6 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Man trägt 2,6 g fein gepulvertes Kreatin (oder Kreatinin) in 10 g geschmolzenes Phthalsäureanhydrid ein und erhitzt 10 Stdn. auf 140°; die erkaltete Schmelze extrahiert man mit Äther und krystallisiert den Rückstand aus absol. Alkohol um (URANO, *B. Ph. P.* 9, 184). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, gut in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Phthalyl-bis-[methylamino-essigsäure], Phthalyldisarkosin $C_{14}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4[CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch allmähliches Eintragen von 6 Tln. Sarkosin in 5 Tle. geschmolzenes Phthalsäureanhydrid und Erhitzen des Gemisches auf 140—150° (REESE, *B.* 21, 278). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroin. — Wird durch Alkalien oder durch heiße Salzsäure in Phthalsäure und Sarkosin gespalten.

Phthalsäure-bis-methylamidchlorid $C_{10}H_{12}N_2Cl_4 = C_6H_4(CCl_2 \cdot NH \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus phthalsaurem Methylamin und PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 242). — Sehr zersetzlich.

Phthalimid $C_8H_5O_2N$ s. Syst. No. 3207.

Phthalsäure-mononitril, 2-Cyan-benzoesäure, o-Cyan-benzoesäure $C_8H_5O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Ammoniumpersulfatlösung auf o-Tolunitril, neben großen Mengen einer hochmolekularen Verbindung (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* 37, 3226). Beim allmählichen Eintragen von Phthalylchlorid in überschüssiges wäßr. Ammoniak unter guter Kühlung; man fällt mit Salzsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 11, 91; vgl.

KUHARA, *Am.* **3**, 27; AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 289; ALLENDORFF, *B.* **24**, 2348). Aus o-Cyan-benzamid durch Einw. von neutralem Hypochlorit in Wasser (BRAUN, TSCHERNIAC, *B.* **40**, 2713). Bei vorsichtigem Erhitzen der Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO-O\\ CH=N\end{matrix}$ (Syst. No. 4279) (ALLENDORFF, *B.* **24**, 2347; vgl. H., v. D., *R.* **11**, 90). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens unter Zersetzung zwischen 180° und 190° (H., v. D.), bei 187° (ALL.), 187° bis 188° (B., TSCH.), 192° (KU.). Geht beim Schmelzen in Phthalimid über (ALL.; AU.; H., v. D.). Leicht löslich in heißem Wasser, in heißem Alkohol und in Aceton, ziemlich in Äther, schwer in Petroläther (H., v. D.) und Benzol (ALL.; H., v. D.). — Geht durch Kochen mit Wasser in saures Ammoniumphthalat über (AU.; H., v. D.). Beim Lösen in 3 Tln. konz. Schwefelsäure wird Phthalamidsäure gebildet (H., v. D.). Beim Sättigen der Lösung von o-Cyan-benzoesäure in alkoh. Ammoniak mit H_2S entsteht das Ammoniumsalz des Bis-[α-imino-2-carboxy-benzyl]-sulfids $[H_4N\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)]_2S$ (S. 832) (H., v. D.). — $NH_4C_8H_4O_2N$. Nadeln. Schmilzt bei 160—170°, dabei in Phthalimid übergehend; unlöslich in Äther (H., v. D.). — $KC_8H_4O_2N$ (bei 100°). Nadeln (H., v. D.). — $AgC_8H_4O_2N$ (bei 100°). Nadeln und Tafeln (aus Wasser) (H., v. D.). — $Ba(C_8H_4O_2N)_2$ (bei 100°). Krystalle (H., v. D.).

Phthalsäure-methylester-nitril, 2-Cyan-benzoesäure-methylester $C_9H_7O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der o-Cyan-benzoesäure (S. 814) mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 110° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **11**, 96). — Flache Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 50—51°. Leicht löslich in Methylalkohol, schwer in kaltem Wasser.

Phthalsäure-äthylester-nitril, 2-Cyan-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_9O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der o-Cyan-benzoesäure (S. 814) mit überschüssigem Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 110° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **11**, 97). Aus o-Amino-benzoesäure-äthylester durch Austausch von NH_2 gegen CN nach der SANDMEYERschen Methode (G. MÜLLER, *B.* **19**, 1498). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70° (M.), 65—66° (H., v. D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (M.; H., v. D.), Benzol, Ligroin (M.) und heißem Petroläther (H., v. D.), ziemlich in heißem Wasser (M.; H., v. D.). — Liefert mit Hydroxylamin Phthalimidoxim (Syst. No. 3208) (M.; H., v. D.).

Phthalsäure-amid-nitril, 2-Cyan-benzamid $C_8H_6ON_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. BRAUN, TSCHERNIAC, *B.* **40**, 2710. — *B.* Aus o-Cyan-benzalchlorid durch absol.-alkoh. Hydroxylaminlösung im geschlossenen Gefäß bei 100° (POSNER, *B.* **30**, 1696). Neben anderen Produkten als Hauptprodukt beim Kochen von Phthalsäurediamid mit Acetanhydrid bis zur Lösung (B., TSCH.). — Krystalle (aus Methylalkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 172—173° (B., TSCH.), 173° (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Methylalkohol, sehr leicht in Aceton und Alkohol (P.). 1 Tl. löst sich in 125 Tln. siedendem Essigester (B., TSCH.). — Geht beim Schmelzen in das Monoimid des Phthalimids (Syst. No. 3208) über (B., TSCH.; vgl. P.). Dieselbe Umlagerung findet statt beim Behandeln mit verd. Natronlauge oder wäßr. Ammoniak (B., TSCH.). Mit starker Kalilauge erfolgt unter NH_3-Entwicklung Bildung von Phthalimid (P.). Mit alkal. Hypochloritlösung entsteht das Monoimid des Phthalchlorimids (Syst. No. 3219), mit neutraler Hypochloritlösung o-Cyan-benzoesäure (S. 814) (B., TSCH.). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht Phthalsäuredinitril (s. u.) (P.).

Phthalsäure-dinitril, Phthalonitril, 1.2-Dicyan-benzol $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *B.* Aus o-Amino-benzonitril durch Austausch von NH_2 gegen CN nach der SANDMEYERschen Methode (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 630). Bei 40 Minuten langem Kochen von 1 Mol.-Gew. Phthalamid (S. 814) mit 6 Mol.-Gew. Acetanhydrid, neben 2-Cyan-benzamid und anderen Produkten (BRAUN, TSCHERNIAC, *B.* **40**, 2709) oder bei 1-stdg. Kochen von 2-Cyan-benzamid (s. o.) mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid (POSNER, *B.* **30**, 1698). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 138—140° (B., TSCH.), 140° (Po.), 141° (PI., S.). Ist geruchlos (Po.). Unzersetzt destillierbar (Po.) und mit Wasserdämpfen flüchtig (PI., S.; Po.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (PI., S.; Po.), sehr leicht in kaltem Benzol (B., TSCH.). Kochende konz. Salzsäure verseift langsam zu Phthalsäure (Po.). Geschwindigkeit der Verseifung mit amylalkoholischem Kali: KAUFLER, THIEN, *B.* **40**, 3258.

Phthalsäurederivat des [d-Campher]-oxims, saures [d-Campher]-oxim-phthalat $C_{18}H_{21}O_4N = \begin{matrix}HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C\\ H_2C\end{matrix}>C_8H_{14}$. *B.* Man kocht [d-Campher]-oxim (Bd. VII, S. 112) mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid in Benzol- oder Toluollösung

einige Stunden (FRANKFORTER, GLASOE, *Am.* **21**, 474). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135,5° (Zers.). Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in CS_2.

Phthalsäure-monohydroxylamid, Phthalmonohydroxamsäure $C_8H_7O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(OH):N \cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei kurzem Erwärmen von Phthalylhydroxylamin (Syst. No. 3219) mit der 2 Mol.-Gew. KOH entsprechenden Menge alkoh. Kali (LASSAR-COHN, *A.* **205**, 306). Das Hydroxylaminsalz scheidet sich aus bei 24-stdg. Stehen von 29,5 g Phthalsäureanhydrid mit einer Hydroxylaminlösung, dargestellt durch Versetzen einer kalten gesättigten Lösung von 31,5 g salzsaurem Hydroxylamin in starkem absol. Alkohol mit einer 10 g Natrium enthaltenden Natriumäthylatlösung und Abfiltrieren vom ausgeschiedenen NaCl (ERRERA, *G.* **24** II, 469; *J.* **1894**, 1553). Die freie Säure erhält man beim Behandeln von Phthalsäureanhydrid mit wäßr. Hydroxylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 135836; *C.* **1902** II, 1286) oder durch Einw. von Phthalsäureanhydrid auf eine konz. sodaalkalische Hydroxylaminlösung und Ansäuern bei 5—10° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 130681; *C.* **1902** I, 1184). — Krystalle. *Leicht löslich in Wasser und in Alkohol* (*Bas. Chem. F., D. R. P. 130681*). *Reagiert sauer* (*L.-C.*) und gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem $FeCl_3$ mit violetter Farbe löst (H. F., D. R. P. 135836). Die violette Färbung mit Eisenchlorid geben auch das Ammoniumsalz, das Hydroxylaminsalz, das Natriumsalz (E.) und das Kaliumsalz (L.-C.). Mit Kupferacetat entsteht ein grasgrüner Niederschlag, dessen Lösung in Natriumacetat tiefgrün ist (H. F., D. R. P. 135836). — Beim Stehen der wäßr. Lösung (L.-C.), rascher durch Erwärmen auf 45—50° (L.-C.; Bas. Chem. F., D. R. P. 130681) wird Phthalylhydroxylamin abgeschieden. Die wäßr. Lösung gibt beim Kochen mit mehr als 1 Mol. (aber weniger als 2 Mol.) Alkali oder mit Alkalicarbonat Anthranilsäure (H. F., D. R. P. 136788; *C.* **1902** II, 1439). Beim Erwärmen mit Mineralsäuren erfolgt Spaltung in Phthalsäure und Hydroxylamin (H. F., D. R. P. 135836). Mit Essigsäureanhydrid wird Acetylphthalylhydroxylamin (Syst. No. 3219) gebildet (H. F., D. R. P. 135836). — $NH_4C_8H_6O_4N$. Krystalle. F: 158—159° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (E.). — $HO \cdot NH_2 + C_8H_7O_4N$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol; rötet sich bei 100° und schmilzt bei 122—123° (Zers.) (E.). Bei längerem Erhitzen auf 130—135° oder beim Behandeln mit Salzsäure in der Kälte entsteht Phthalylhydroxylamin (E.). — $NaC_8H_6O_4N$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen (E.). — $KC_8H_6O_4N$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; gibt mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag von $PbC_8H_5O_4N$ (L.-C.).

Substitutionsprodukte der Phthalsäure.

3-Chlor-phthalsäure $C_8H_5O_4Cl = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Chlor-2-methyl-benzoesäure (S. 467) mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lösung (KRÜGER, *B.* **18**, 1758). Das Anhydrid (Syst. No. 2479) entsteht beim Erhitzen von 3-Nitro-phthalsäureanhydrid mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 175°; man hydrolysiert es durch Kochen mit verd. Salzsäure (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 751). 3-Chlor-phthalsäure bildet sich bei der Oxydation von 1.5-Dichlor-naphthalin mit CrO_3 in Eisessig (GUARESCHI, *G.* **17**, 120). — Nadeln (aus Wasser). F: 179—181° (KR.), 184° (G.), 186° (BOG., BOR.). 100 Tle. H_2O lösen bei 14° 2,16 Tle. Säure (G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: ca. $2,5 \times 10^{-2}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 378). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in ihr Anhydrid über (KR.; G.). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd unter Umlagerung 4-Oxy-phthalsäure (KR.). — $Ag_2C_8H_3O_4Cl$. Nadeln (aus heißem Wasser) (G.). — $BaC_8H_3O_4Cl$. Nadeln. In kaltem Wasser leicht, in heißem schwer löslich; wird durch langes Kochen mit Wasser auch in kaltem Wasser unlöslich und enthält dann 1 H_2O (KR.).

4-Chlor-phthalsäure $C_8H_5O_4Cl = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der 4-Chlor-2-methyl-benzoesäure oder der 5-Chlor-2-methyl-benzoesäure mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lösung (KRÜGER, *B.* **18**, 1758). Bei mehrstündigem Einleiten von Chlor in die kalte Lösung von Phthalsäure in überschüssigem Alkali (AUERBACH, *Ch. Z.* **4**, 407; *J.* **1880**, 862)[1]. Durch Erhitzen des Trichlorids der Phthalsäure-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1586) mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 200—220° und Verseifung des gebildeten Dichlorids der 4-Chlor-phthalsäure mit Kalilauge (RÉE, *A.* **233**, 236). Beim Abdampfen von 6-Chlor-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 361) mit verd. Salpetersäure (MIERSCH, *B.* **25**, 2116). Durch Erhitzen von 1.6-Dichlor-naphthalin mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 150° (CLEVE, *Öf. Sv.* **1878**, No. 5, S. 3; *Bl.* [2] **29**, 499). Aus 2.6-Dichlor-naphthalin durch 1-stdg. Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2) auf

[1]) Vgl. die nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 75, 81.

150° (ALÉN, *Bl.* [2] **36**, 434), oder 3-stdg. Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,13) auf 190—200° (CLAUS, DEHNE, *B.* **15**, 320) im geschlossenen Rohr. Durch mehrstündiges Erhitzen von 2.7-Dichlor-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,21) im geschlossenen Rohr auf 140° (A., *Öf. Sv.* **1881**, No. 9, S. 9; *Bl.* [2] **36**, 433). Bei der Oxydation von 6-Chlor-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 649) mit Salpetersäure (CLA., D., *B.* **15**, 321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (CLA., D.), 150—150,5° (MIERSCH). Leicht löslich in Wasser (CLA., D.) und Alkohol (KR.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in ihr Anhydrid (Syst. No. 2479) über (CLA., D.). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 4-Oxy-phthalsäure (KR.). — $Ba(C_8H_4O_4Cl)_2+H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (KR.). — Neutrales Bariumsalz. Schuppig krystallinischer Niederschlag (KR.). In Wasser ziemlich schwer löslich (CLA., D.).

Dimethylester $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Chlor-phthalsäure mit Methyljodid (RÉE, *A.* **233**, 238). Aus dem Dichlorid der 4-Chlor-phthalsäure mit Natriummethylat (R.). Beim Sättigen einer Lösung des Anhydrids der 4-Chlor-phthalsäure in Methylalkohol mit HCl (R.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 37°.

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der 4-Chlor-phthalsäure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (RÉE, *A.* **233**, 238). — Erstarrt bei —20° krystallinisch. Kp: 300—305°.

Dichlorid $C_8H_3O_2Cl_3 = C_6H_3Cl(COCl)_2$ oder $C_6H_3Cl{<}^{CCl_2}_{CO}{>}O$. *B.* s. bei 4-Chlorphthalsäure. — Flüssig. Kp: 275—276° (RÉE, *A.* **233**, 236). — Wird durch Erwärmen mit Wasser in HCl und 4-Chlor-phthalsäure zerlegt (R.).

3.4-Dichlor-phthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2479) entsteht, neben den Anhydriden der 3.6- und 4.5-Dichlor-phthalsäure, durch Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlor in eine Lösung von Phthalsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure (von 23% Anhydridgehalt) in Gegenwart von Jod bei 40—60°; man fällt das Gemisch der Anhydride mit Eis aus dem Reaktionsprodukt aus und verseift sie durch Behandlung mit heißem Wasser (VILLIGER, *B.* **42**, 3538). Trennung der 3 Dichlor-phthalsäuren s. V., *B.* **42**, 3538, 3541. Das Anhydrid entsteht, neben dem in der Hauptmenge gebildeten [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid, aus [3-Chlor-phthalsäure]-anhydrid in rauchender Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Chlor in Gegenwart von Jod (V., *B.* **42**, 3549). Das Anhydrid entsteht in der Hauptmenge, neben [4.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid, bei analoger Chlorierung von [4-Chlor-phthalsäure]-anhydrid (V., *B.* **42**, 3549). — Rechteckige Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 195° unter Bildung des Anhydrids. Leicht löslich in Wasser und in Äther. — Saures Natriumsalz. Flache Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Kupfersalz. Fast weißes Krystallpulver. — Calciumsalz. Schief abgeschnittene Prismen. Schwer löslich. — Bariumsalz. Nadeln. Schwer löslich. — Zinksalz. Pulveriger Niederschlag. Fast unlöslich.

3.5-Dichlor-phthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-o-xylol durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 190—200° (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **81**, 1536). — Nadeln (aus HCl-haltigem Wasser). F: 164° (Gasentwicklung). Sublimiert beim Erhitzen unter Umwandlung in ihr Anhydrid (Syst. No. 2479). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Chloroform und Benzol. — Gibt die Fluoresceinreaktion. — Saures Ammoniumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2C_8H_2O_4Cl_2$. Weiße käsige Fällung.

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3.5-Dichlor-phthalsäure und Äthyljodid in Äther (C., LE S., *Soc.* **81**, 1537). — Hellgelbe ölige geruchlose Flüssigkeit. Kp_{760}: 312—313°.

3.6-Dichlor-phthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid entsteht als Hauptprodukt, neben den Anhydriden der 3.4- und 4.5-Dichlor-phthalsäure, wenn man in eine Lösung von Phthalsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure (23% Anhydridgehalt) in Gegenwart von Jod 2 Mol.-Gew. Chlor bei 40—60° einleitet; man fällt das Gemisch der Anhydride mit Eis aus und verseift sie durch Behandlung mit siedendem Wasser (VILLIGER, *B.* **42**, 3530, 3538). Trennung der 3 Dichlorphthalsäuren: V., *B.* **42**, 3538. Das Anhydrid entsteht als Hauptprodukt neben [3.4-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid, wenn man in eine Lösung von [3-Chlor-phthalsäure]-anhydrid in rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Jod 1 Mol.-Gew. Chlor einleitet (V., *B.* **42**, 3549). 3.6-Dichlor-phthalsäure entsteht beim Kochen von 1.4-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 542) mit Salpetersäure (D: 1,3) (ATTERBERG, *Bl.* [2] **27**, 409; *B.* **10**, 547; vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2021). Beim Erhitzen von 1.4.5-Trichlor-naphthalin („δ-Trichlornaphthalin") (Bd. V, S. 545) mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr (AT., *Bl.* [2] **27**, 407; *B.* **9**, 1734). Bei der Oxydation von 1.4.x.x-Tetrachlor-naphthalin (α-Tetrachlornaphthalin) (Bd. V, S. 546) mit Salpetersäure

(WIDMAN, *Bl.* [2] **28**, 512). Beim Kochen des [1.4-Dichlor-naphthalin]-tetrachlorids (Bd. V, S. 493) mit gewöhnlicher Salpetersäure (FAUST, *A.* **160**, 64; WI., *B.* **15**, 2160; vgl. GR., *B.* **33**, 2021). Beim Erhitzen von 5.8-Dichlor-2-amino-naphthalin mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 180—200° (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 61; vgl. GR., *B.* **33**, 2021). — Isolierung aus technischer (durch Oxydation chlorierten Naphthalins gewonnener; vgl. V., *B.* **42**, 3529) Dichlorphthalsäure: GR., *B.* **33**, 2020; vgl. LE ROYER, *A.* **238**, 350; V., *B.* **42**, 3533). — Tafeln (aus Wasser). Geht schon unter 100° teilweise, bei 130—140° vollständig in das Anhydrid über, weshalb man bei langsamem Erhitzen nur den Schmelzpunkt 191° des Anhydrids beobachtet (GR., *B.* **33**, 2022). Schmilzt teilweise beim Eintauchen in ein auf 160° erhitztes Bad (GR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (F., *A.* **160**, 64). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $3{,}45\times10^{-2}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 325), der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $2{,}8\times10^{-4}$ (W., *M.* **23**, 632). Die sauren sowie die neutralen Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalze der 3.6-Dichlor-phthalsäure sind in Wasser leicht löslich (V., *B.* **42**, 3539). — Silbersalz. Fast unlösliches Krystallpulver (V.). — $CaC_8H_2O_4Cl_2 + 4H_2O$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Prismen (F., *A.* **160**, 65). — $BaC_8H_2O_4Cl_2 + H_2O$. Prismen, schwer löslich in Wasser (F., *A.* **160**, 64). — Zinksalz. Leicht lösliche Nadeln (V.).

Monoäthylester $C_{10}H_8O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer eisgekühlten Lösung der 3.6-Dichlor-phthalsäure in 10 Tln. Alkohol mit HCl (GRAEBE, *B.* **33**, 2022). Aus [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit absol. Alkohol (GR.). — *Darst.* aus technischer Dichlorphthalsäure: GR. — F: 128—130° (Zers.) (GR.), 130—131° (VILLIGER, *B.* **42**, 3539). Leicht löslich in Alkohol, kaum in Wasser; bei 12° lösen 100 Tle. Chloroform 13 Tle., 100 Tle. CCl_4 0,2 Tle. des Esters; löslich in 25 Tln. siedendem CCl_4 (GR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}5\times10^{-2}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 326). — Durch Eindampfen der Lösung des Monoäthylesters in Ammoniak und Erhitzen des Rückstandes auf 240—250° erhält man [3.6-Dichlor-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) (GR., GOUREVITZ, *B.* **33**, 2024). — Geht selbst bei längerem Stehen mit Alkohol, der mit HCl gesättigt wurde, nicht in den Diäthylester über; erst durch längeres Erhitzen mit Alkohol unter Einleiten von HCl wird ein Teil in den Diäthylester übergeführt (GR.). — $NH_4C_{10}H_7O_4Cl_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Äther (GR., GOU.). — $AgC_{10}H_7O_4Cl_2$ (GR., GOU.).

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Silbersalzes der 3.6-Dichlor-phthalsäure oder ihres Monoäthylesters mit Äthyljodid (GRAEBE, GOUREVITZ, *B.* **33**, 2024; vgl. LE ROYER, *A.* **238**, 353). In geringer Menge beim Kochen des Anhydrids der 3.6-Dichlor-phthalsäure mit absol. Alkohol, neben dem Monoäthylester (GR., ROSTOWZEW, *B.* **34**, 2108). — Krystalle (aus 50 %igem Alkohol). Monoklin prismatisch (DUPARC, *Z. Kr.* **18**, 526; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 727). F: 60° (LE R.; GR., GOU.).

Dichlorid $C_8H_2O_2Cl_4 = C_6H_2Cl_2(COCl)_2$ oder $C_6H_2Cl_2{<}{}^{CCl_2}_{CO}{>}O$. *B.* Bei 6—7-stdg. Erhitzen von (nicht rein erhaltenem) Anhydrid der 3.6-Dichlor-phthalsäure mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 160° (LE ROYER, *A.* **238**, 354; vgl. VILLIGER, *B.* **42**, 3533). — Wurde nicht rein erhalten. Kp: 312—316° (LE R.). — Wird von Natronlauge nur langsam angegriffen (LE R.). Wird von Zink und HCl zu Dichlor-phthalid $C_6H_2Cl_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}O$ (Syst. No. 2463) reduziert (LE. R.).

Verbindung $C_8H_2OCl_6 = C_6H_2Cl_2{<}{}^{CCl_2}_{CCl_2}{>}O$ oder $CCl_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot COCl$ s. bei [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid, Syst. No. 2479.

4.5-Dichlor-phthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Wurde in unreinem Zustande beim Erhitzen von flüssigem x.x-Dichlor-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 364) mit Salpetersäure (D: 1,13) im geschlossenen Rohr auf 200° erhalten (CLAUS, KAUTZ, *B.* **18**, 1370; CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] **43**, 253; vgl. VILLIGER, *B.* **42**, 3533). Das Anhydrid entsteht in geringer Menge neben den Anhydriden der 3.4- und 3.6-Dichlor-phthalsäure, wenn man in eine Lösung von Phthalsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure (23 % Anhydridgehalt) in Gegenwart von Jod bei 40—60° 2 Mol.-Gew. Chlor einleitet; man fällt das Gemisch der Anhydride mit Eis aus und verseift sie durch Behandlung mit siedendem Wasser (V., *B.* **42**, 3538). Trennung der 3 Dichlorphthalsäuren: V., *B.* **42**, 3538. Das Anhydrid entsteht neben dem hauptsächlich sich bildenden Anhydrid der 3.4-Dichlor-phthalsäure aus dem Anhydrid der 4-Chlor-phthalsäure und 1 Mol.-Gew. Chlor in rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Jod (V., *B.* **42**, 3549). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen um 200° unter Anhydridbildung (V.). — Saures Ammoniumsalz. Nadeln (V.). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (V.). — Saures Kaliumsalz. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (V.). — Kupfersalz. Fast farbloses Krystallpulver. Schwer löslich (V.). — Calciumsalz. Nadeln. Schwer

löslich (V.). — **Bariumsalz.** Nadeln. Schwer löslich (V.). — **Zinksalz.** Krystallpulver. Schwer löslich (V.).

Monoäthylester $C_{10}H_8O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid der 4.5-Dichlor-phthalsäure und Alkohol (VILLIGER, *B.* **42**, 3547). — Nadeln (aus Chloroform). F: 133—134°.

3.4.5-Trichlor-phthalsäure[1] $C_8H_3O_4Cl_3 = HO_2C\cdot C_6HCl_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1.5.x.x.x-Pentachlor-naphthalin („β-Pentachlornaphthalin") (Bd. V, S. 547) mit Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* **10**, 1843). Beim Erhitzen von eso-Trichlor-o-xylol (Bd. V, S. 364) mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 200° (CLAUS, KAUTZ, *B.* **18**, 1370). — Gelblichweiße krystallinische Masse. — Gibt beim Erhitzen ein bei 157° schmelzendes Anhydrid (Syst. No. 2479).

3.4.6-Trichlor-phthalsäure $C_8H_3O_4Cl_3 = HO_2C\cdot C_6HCl_3\cdot CO_2H$. *B.* Ist in der durch Oxydation des chlorierten Naphthalins erhaltenen technischen Dichlorphthalsäure enthalten (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* **34**, 2107). — *Darst.* Die technische Dichlorphthalsäure wird mit Alkohol + HCl verestert; beim Umkrystallisieren des Produktes aus Tetrachlorkohlenstoff sammelt sich das Trichlorderivat in den Mutterlaugen an; nach Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs erhitzt man den Rückstand bis zum Aufhören der Abspaltung von Alkohol auf 220—230°, erwärmt das so gewonnene Anhydrid mit Wasser, verdünnt die Lösung so lange, bis sich kein öliger Dichlorphthalsäurediäthylester mehr abscheidet, neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak, fällt mit $BaCl_2$, trocknet das ausgeschiedene Bariumsalz bei 100°, befreit es durch Behandlung mit Äther von anhaftendem Öl und kocht so oft mit Wasser aus, bis es bei der Zerlegung mit verd. Schwefelsäure eine Säure liefert, deren Anhydrid bei 148° schmilzt (G., R.). — Säulen (aus wenig Wasser). Geht oberhalb 130° in das Anhydrid über. — Sehr reichlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol. — $BaC_8HO_4Cl_3 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser; wird bei 180° wasserfrei.

Tetrachlorphthalsäure $C_8H_2O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-trichloracetyl-benzoesäure mit verd. Natronlauge (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 266). Beim Erhitzen von 1.2.3.4.5-Pentachlor-naphthalin („α-Pentachlornaphthalin") (Bd. V, S. 546) mit Salpetersäure (D: 1,15—1,20) im geschlossenen Rohr auf 180—200° (GRAEBE, *A.* **149**, 18; CLAUS, SPRUCK, *B.* **15**, 1402). Beim Erhitzen von 1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,5) im geschlossenen Rohr auf 100°, neben 2.5.6.7.8-Pentachlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) (CL., WENZLIK, *B.* **19**, 1166). Aus 2.5.6.7.8-Pentachlor-naphthochinon-(1.4) durch Behandeln mit Chromsäure oder Erhitzen mit Salpetersäure (CL., WE., *B.* **19**, 1167). — *Darst.* Man leitet anhaltend Chlor in ein auf 200° erhitztes Gemisch aus 1 Tl. Phthalsäureanhydrid und 6 Tln. $SbCl_5$, fraktioniert das Produkt und krystallisiert aus Wasser um (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 32564; *Frdl.* 1, 318; GR., *A.* **238**, 319). Man leitet Chlor in ein Gemisch von 10 kg Phthalsäureanhydrid, 30 kg rauchender Schwefelsäure (50—60% Anhydridgehalt) und 0,5 kg Jod bei 50—60° und schließlich bei 200°, bis alles Jod als Chlorjod entwichen ist, gießt auf Eis, wäscht das ausgeschiedene Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit kaltem Wasser, löst es in siedender Sodalösung und fällt die Säure mit Schwefelsäure aus (JUVALTA, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 93). — Krystallisiert aus Wasser je nach den Bedingungen in Blättchen, dicken Tafeln oder Nadeln (GR., *A.* **149**, 19; DELBRIDGE, *Am.* **41**, 405). Die aus Wasser unter den verschiedensten Bedingungen umkrystallisierte Säure enthält stets $^1/_2$ H_2O (D., *Am.* **41**, 399). Aus wasserfreiem Aceton erhält man acetonhaltige Krystalle; trocknet man diese in einem Strome von trockner Luft bei Zimmertemperatur, so geben sie Aceton ab und gehen in die wasserfreie Säure über, die an der Luft Wasser anzieht und in das Hydrat übergeht (D., *Am.* **41**, 410). Die wasserhaltige Säure geht bei der Sublimation, beim Erhitzen auf 98°, bei der Krystallisation aus heißem Benzol oder trocknem Chloroform, sowie bei langandauerndem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 in ihr Anhydrid (Syst. No. 2479) über und zeigt infolgedessen beim Erhitzen den Schmelzpunkt des letzteren [255° (korr.)] (D., *Am.* **41**, 400, 406, 408, 409). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 0,57 Tle. und bei 99° 3,03 Tle. der aus Wasser umkrystallisierten Säure (GR., *A.* **238**, 321). Wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Äther (GR., *A.* **238**, 321; D., *Am.* **41**, 405); sehr leicht löslich in Aceton (D., *Am.* **41**, 405). — Wird durch Chromsäure viel langsamer oxydiert als Phthalsäure (GR., *A.* **238**, 322). Ist gegen Salpetersäure sehr beständig (GR., *A.* **238**, 322). Wird von Natriumamalgam in wäßr. alkoh. Lösung in Phthalsäure übergeführt (CLAUS, SPRUCK, *B.* **15**, 1403; vgl. GR., *A.* **238**, 323; D., *Am.* **41**, 397). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 230° entsteht 4.5.6.7-Tetra-

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HINKEL (*Soc.* **117**, 1299), in der für das eso-Trichlor-o-xylol (Bd. V, S. 364) die Konstitution 3.4.5-Trichlor-1.2-dimethyl-benzol nachgewiesen wird.

chlor-phthalan $C_6Cl_4<\substack{CH_2\\CH_2}>O$ (Syst. No. 2366) und in geringer Menge 4.5.6 7-Tetrachlor-phthalid $C_6Cl_4<\substack{CO\\CH_2}>O$ (Syst. No. 2463) (Gr., *A.* **238**, 331). Beim Glühen des tetrachlorphthalsauren Calciums entsteht Perchloranthrachinon (Bd. VII, S. 789) (Kircher, *B.* **17**, 1170). Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure mit Hydrazinhydrat auf 140—150° wird Tetrachlorphthalyl-hydrazin $C_6Cl_4<\substack{CO\cdot NH\\CO\cdot NH}$ (Syst. No. 3591) gebildet (Phelps, *Am.* **33**, 588). — Tetrachlorphthalsaures Silber liefert mit Methyljodid den Dimethylester (s. u.) (Gr., *A.* **238**, 327), mit Äthyljodid den Diäthylester (s. u.) (Gr., *B.* **16**, 861; *A.* **238**, 326). Tetrachlorphthalsäure gibt mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl den Monomethylester (s. u.) (Gr., *A.* **238**, 328; V. Meyer, Sudborough, *B.* **27**, 3149), mit Äthylalkohol in Gegenwart von HCl den Monoäthylester (s. u.) (Gr., *A.* **238**, 327). Mit Dimethylsulfat in Natronlauge entsteht der Dimethylester (Gr., *A.* **340**, **247**). Über Darstellung eines Schwefelfarbstoffs durch Verschmelzen von Tetrachlorphthalsäure mit Resorcin und Schwefel bei 230° vgl. Wichelhaus, *B.* **40**, 128. — $K_2C_8O_4Cl_4$. Nadeln. Äußerst löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Gr., *A.* **238**, 324). — $CuC_8O_4Cl_4 + 2H_2O$. Blaugrüne Nadeln (Gr., *A.* **238**, 325). — $Ag_2C_8O_4Cl_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (Gr., *A.* **149**, 20). — $BaC_8O_4Cl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser (Gr., *A.* **238**, 325). — Zinksalz. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich (Gr., *A.* **238**, 325). — Bleisalz. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (Gr., *A.* **149**, 19).

Monomethylester $C_9H_4O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (V. Meyer, Sudborough, *B.* **27**, 3149). — Nadeln. F: 142°; wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wieder fest infolge Anhydridbildung. — $AgC_9H_3O_4Cl_4$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_6O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäure in 10%iger Natronlauge mit Dimethylsulfat (Graebe, *A.* **340**, 247). Aus tetrachlorphthalsaurem Silber und Methyljodid (Gr., *A.* **238**, 327). Aus Tetrachlorphthalsäure-dichlorid mit Natriummethylat (Gr., *A.* **238**, 327). — Prismen. Rhombisch (Soret, *Z. Kr.* **11**, 434). F: 92° (Gr., *A.* **238**, 328).

Monoäthylester $C_{10}H_6O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Tetrachlorphthalsäure mit Alkohol und HCl (Graebe, *A.* **238**, 327). — F: 94—95°. Zersetzt sich bei 150° unter Abscheidung von Tetrachlorphthalsäureanhydrid. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Soda.

Diäthylester $C_{12}H_{10}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus tetrachlorphthalsaurem Silber und C_2H_5I oder aus Tetrachlorphthalsäure-dichlorid und Natriumäthylat (Graebe, *B.* **16**, 861; *A.* **238**, 326). — Säulen. F: 60—60,5°.

Mono-d-amylester $C_{13}H_{12}O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$ (Ester des reinen linksdrehenden sek.-Butyl-carbinols, Bd. I, S. 386). *B.* Beim Erhitzen des Tetrachlorphthalsäureanhydrids mit d-Amylalkohol (Marckwald, *B.* **35**, 1605). — Derbe Krystalle (aus Ligroin). F: 94—95°. Leicht löslich in heißem Ligroin und in den meisten Lösungsmitteln. — Bildet mit Tetrachlorphthalsäure-monoisoamylester zwei Reihen von Mischkrystallen.

Monoisoamylester $C_{13}H_{12}O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (Ester des reinen Isobutylcarbinols, Bd. I, S. 392). *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Isoamylalkohol (M., *B.* **35**, 1605). — Glasglänzende Prismen (aus CS_2). Schmilzt bei 112—113° unter Bildung von Tetrachlorphthalsäureanhydrid. Leicht löslich, außer in Ligroin.

Dicetylester $C_{40}H_{66}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus tetrachlorphthalsaurem Silber und Cetyljodid oder (in geringer Menge) aus Tetrachlorphthalsäure-dichlorid und Natriumcetylat (R. Meyer, Jugilewitsch, *B.* **30**, 786). — Blättchen (aus Essigester durch Methylalkohol). F: 49—50°.

Monobenzylester $C_{15}H_8O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Dibenzylester, wenn bei der Einw. von Tetrachlorphthalsäure-dichlorid auf Natriumbenzylat freier Benzylalkohol zugegen ist (R. M., J., *B.* **30**, 785). — F: 130—131°. Löslich in Benzol.

Dibenzylester $C_{22}H_{14}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von Benzyljodid auf tetrachlorphthalsaures Silber oder von Natriumbenzylat auf Tetrachlorphthalsäure-dichlorid (R. M., J., *B.* **30**, 784). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 92—93°.

Bis-[4-nitro-benzyl]-ester $C_{22}H_{12}O_8N_2Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus tetrachlorphthalsaurem Silber und 4-Nitro-benzyljodid beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder (in geringer Ausbeute) aus Tetrachlorphthalsäure-dichlorid und der Natrium-

verbindung des 4-Nitro-benzylalkohols, erhalten aus 4-Nitro-benzylalkohol und Natrium in Benzollösung (R. M., J., *B.* **30**, 785). — Nadeln (aus Benzol). F: 179—180°.

Dichlorid $C_8O_2Cl_6 = C_6Cl_4(COCl)_2$ oder $C_6Cl_4<^{CCl_2}_{CO}>O$. *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 200—220°; man fraktioniert das Produkt (GRAEBE, *A.* **238**, 328). — Tafeln (aus Benzol). F: 118°; Kp_{733}: 336° (GR., *A.* **238**, 328). — Liefert mit Natriummethylat bezw. Natriumäthylat den Tetrachlorphthalsäure-dimethylester bezw. -diäthylester (S. 820) (GR., *A.* **238**, 326, 327; vgl. GR., *B.* **16**, 861; vgl. ferner R. MEYER, JUGILEWITSCH, *B.* **30**, 787).

Verbindung $C_8OCl_8 = C_6Cl_4<^{CCl_2}_{CCl_2}>O$ oder $CCl_3\cdot C_6Cl_4\cdot COCl$ s. bei Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Syst. No. 2479.

Tetrachlorphthalsäure-dihydrazid $C_8H_6O_2N_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure-diäthylester mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 100° und Kochen der entstandenen Verbindung $C_6Cl_4(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2 + N_2H_4$ mit alkoh. Salzsäure (PHELPS, *Am.* **33**, 588). — Farblose Substanz. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in konz. Salzsäure. — Verbindung mit Hydrazin $C_8H_6O_2N_4Cl_4 + N_2H_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Verkohlt bei 290—300°, ohne zu schmelzen.

3-Brom-phthalsäure $C_8H_5O_4Br = HO_2C\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1.5-Dibrom-naphthalin mit CrO_3 in Eisessig (GUARESCHI, *B.* **19**, 135; *G.* **18**, 10). Bei 2- bis 3-stdg. Kochen von 15 g 5-Brom-1-nitro-naphthalin mit der Lösung von 30—32 g $KMnO_4$ in 2 Liter Wasser (G., *A.* **222**, 292). Beim Eindampfen von 4-Brom-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 362) mit 25%iger Salpetersäure im Wasserbade (MIERSCH, *B.* **25**, 2115). In geringer Menge beim Eindampfen des Brom-hydrindons-(1), welches aus 3-Brom-hydrozimtsäure hergestellt wurde (Bd. VII, S. 362), mit 25%iger Salpetersäure im Wasserbade (M., *B.* **25**, 2113). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 178,5° (G., *G.* **18**, 11). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, fast unlöslich in $CHCl_3$ (G., *A.* **222**, 293). — $BaC_8H_3O_4Br$. Tafeln. Wenig löslich in Wasser (G., *A.* **222**, 293; *G.* **18**, 12).

4-Brom-phthalsäure $C_8H_5O_4Br = HO_2C\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-2-methyl-benzoesäure (S. 469) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (NOURRISSON, *B.* **20**, 1017; vgl. dazu GUARESCHI, *G.* **18**, 12). Beim Abdampfen von 6-Brom-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 362) mit verd. Salpetersäure (MIERSCH, *B.* **25**, 2115). Bei der Oxydation von 1.6-Dibrom-naphthol-(2) oder 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2) oder 1.3.4.6-Tetrabrom-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 652) (ARMSTRONG, ROSSITER, *P. Ch. S.* No. 94, No. 98; *Chem. N.* **63**, 295; *B.* **24** Ref., 720; vgl. SMITH, *Soc.* **35**, 792). Bei der Oxydation von 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2), sowie von 3.6-Dibrom-1-methyl-naphthol-(2) mit Salpetersäure (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 443, 444). — F: 166° (F., H.), 168° (N.), 170,5° (M.). Sehr löslich in warmem Wasser (N.). — Geht bei der Destillation in ihr Anhydrid über (N.).

5-Chlor-4-brom-phthalsäure $C_8H_4O_4ClBr = HO_2C\cdot C_6H_2ClBr\cdot CO_2H$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 5-Chlor-4-brom-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 365) mit Salpetersäure (D: 1,1) im geschlossenen Rohr auf 180—190° (CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] **43**, 258). — Platte Nadeln (aus Wasser). F: 205°. Sublimiert, zum Teil schon bei 120°, unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Na_2C_8H_2O_4ClBr + 3H_2O$. Blumenkohlähnliche krystallinische Masse. — $BaC_8H_2O_4ClBr + 3H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

3.5-Dichlor-4-brom-phthalsäure $C_8H_3O_4Cl_2Br = HO_2C\cdot C_6HCl_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-4-brom-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 365) beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 180—200° (CROSSLEY, *Soc.* **85**, 276). — Nadeln (aus Salzsäure). F: 169—170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2C_8HO_4Cl_2Br$. Weißer käsiger Niederschlag.

3.6-Dibrom-phthalsäure $C_8H_4O_4Br_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Dibrom-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,4), neben 6-Brom-3-nitro-phthalsäure (GUARESCHI, *B.* **10**, 294; *A.* **222**, 274). — *Darst.* Man erhitzt 100 g 1.4-Dibrom-naphthalin mit 2 Litern Salpetersäure (D: 1,4) 2 Stdn. lang; aus der abgekühlten Lösung scheiden sich zuerst Nitrierungsprodukte, nach Eindampfen der Mutterlauge auf $^1/_3$ ihres Volumens 3.6-Dibromphthalsäure aus (SEVERIN, *C.* **1907** I, 1119). — Krystallpulver. Schmilzt unter Anhydrid-

bildung gegen 135°; löslich in heißem Wasser und in Alkohol (G., *A.* **222**, 275). — $Na_2C_8H_2O_4Br_2$. Wird aus der wäßr. Lösung durch absol. Alkohol und Äther in mikroskopischen Tafeln gefällt (G., *A.* **222**, 276).

4.5-Dibrom-phthalsäure $C_8H_4O_4Br_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Brück, *B.* **34**, 2741. — *B.* Durch Versetzen einer auf 60° erwärmten Lösung von Phthalsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure mit Brom, Erhitzen der Masse auf 200° und Eingießen des erkalteten Produktes in Wasser; man krystallisiert mehrmals aus Wasser um (Juvalta, D. R. P. 50117; *Frdl.* **2**, 94). Bei 18-stdg. Erhitzen von 5 g 2.3.4.6.7-Pentabrom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614) mit 50 ccm Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 150° (Blümlein, *B.* **17**, 2490). Aus 1.4.6.7-Tetrabrom-2.3-dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 984) beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) (Zincke, Fries, *A.* **334**, 365). — Nadeln oder Blättchen (aus heißem Wasser), Nadeln (aus Äther + Petroläther oder aus Eisessig). Schmilzt bei 206° (Bl.), 200—210° (Br.), 209° (Z., F.) unter Übergang in das Anhydrid. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, schwer in Petroläther und in kaltem Wasser (Bl.). — Beim Schmelzen mit Kali entsteht 4.5-Dioxy-phthalsäure (Br.). — $Ag_2C_8H_2O_4Br_2$. Blättchen (aus heißem Wasser) (Bl.). — $CaC_8H_2O_4Br_2$. Krystalle (Bl.). — $BaC_8H_2O_4Br_2$. Ähnlich dem Calciumsalz (Bl.).

Dimethylester $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der 4.5-Dibrom-phthalsäure bei 0° (Brück, *B.* **34**, 2743). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 4.5-Dibrom-phthalsäure mit Methyljodid (B.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 81—83°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

Monoäthylester $C_{10}H_8O_4Br_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid der 4.5-Dibrom-phthalsäure durch Erhitzen mit absol. Alkohol (Brück, *B.* **34**, 2743). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 147—149°. Leicht löslich, außer in Ligroin und Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure und absol. Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Brück, *B.* **34**, 2743). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 63—64°. Leicht löslich.

4.6-Dichlor-3.5-dibrom-phthalsäure $C_8H_2O_4Cl_2Br_2 = HO_2C\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3.5-dibrom-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 366) durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 230—240° (Crossley, *Soc.* **85**, 285). — Schuppen (aus Wasser). F: 240—241° (Gasentw.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Geht beim Sublimieren oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid über.

3.4.5- oder 3.4.6-Tribrom-phthalsäure $C_8H_3O_4Br_3 = HO_2C\cdot C_6HBr_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 5 g x.x.x.x-Tetrabrom-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 723) mit 50 ccm Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 150°; die erhaltene Säure wird durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther gereinigt (Flessa, *B.* **17**, 1482). — Blättchen (aus Wasser). F: 190—191°. Fast unlöslich in Petroläther und in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — $Ag_2C_8HO_4Br_3$. Flockiger Niederschlag. — $CaC_8HO_4Br_3 + 2H_2O$. Blättchen (aus heißem Wasser). — $BaC_8HO_4Br_3 + 2H_2O$. Blättchen (aus heißem Wasser).

Tetrabromphthalsäure $C_8H_2O_4Br_4 = HO_2C\cdot C_6Br_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 5 g eso-Tetrabrom-o-xylol (Bd. V, S. 367) mit 50 ccm Salpetersäure (D: 1,15) und 10 g Brom im geschlossenen Rohr auf 170° (Blümlein, *B.* **17**, 2494). — *Darst.* Man läßt 40 kg Brom zu einem Gemisch von 10 kg Phthalsäureanhydrid und 60 kg rauchender Schwefelsäure (50% Anhydridgehalt) bei 60° einfließen, erhitzt dann auf 200°, löst das durch Zusatz von Wasser ausgeschiedene Anhydrid in siedender Sodalösung und fällt mit Schwefelsäure die freie Säure (Juvalta, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 94; Rupp, *B.* **29**, 1633). — Nädelchen (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 266° (B.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (B.). Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich (B.). — $CaC_8O_4Br_4$. Körnig-krystallinischer Niederschlag (B.). — $BaC_8O_4Br_4$. Wie das Calciumsalz (B.).

Monomethylester $C_9H_4O_4Br_4 = HO_2C\cdot C_6Br_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (Rupp, *B.* **29**, 1633). — Schuppen (aus Methylalkohol durch Wasser). F: 267°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol. — $AgC_9H_3O_4Br_4$.

3-Jod-phthalsäure $C_8H_5O_4I = HO_2C\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-phthalsäure durch Diazotieren, zweckmäßig des Salzes $HO_2C\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO_2\cdot Zn\cdot O_2C\cdot CH_3$ in verd. Schwefelsäure, Eintragen der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) in die

schwefelsaure Diazoniumsalzlösung und Erwärmen des Reaktionsproduktes im Wasserbade (EDINGER, *J. pr.* [2] **53**, 383). Das Imid entsteht neben der Säure, wenn man im Laufe von 4 Stdn. bei 60° 18,6 g $KMnO_4$ in $4^0/_0$iger Lösung in die Lösung von 5 g 5 oder 8-Jod-isochinolin (Syst. No. 3078) in verd. Schwefelsäure einträgt; man hält das Reaktionsgemisch während der Oxydation mit Schwefelsäure genau neutral (E., *J. pr.* [2] **53**, 381). Der Diäthylester entsteht aus 3-Amino-phthalsäure-diäthylester durch Diazotieren in Jodwasserstoffsäure; man verseift ihn in siedendem Alkohol mit Kaliumhydroxydlösung (E., *J. pr.* [2] **53**, 384). — Krystalle mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 206°. — $K_2C_8H_3O_4I + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $CuC_8H_3O_4I + 2^1/_2H_2O$. — $BaC_8H_3O_4I$. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Unterschied von 4-jod-phthalsaurem Barium).

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei 3-Jod-phthalsäure S. 822. — Blättchen. F: 70° (E., *J. pr.* [2] **53**, 384).

4-Jod-phthalsäure $C_8H_5O_4I = HO_2C \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Jod-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 367) mit Salpetersäure (D: 1,25) im geschlossenen Rohr, neben 4.x-Dijod-phthalsäure (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2880). Durch Diazotieren des Diäthylesters der 4-Amino-phthalsäure in jodwasserstoffsaurer Lösung und Verseifung des entstandenen Diäthylesters der 4-Jod-phthalsäure mit alkoh. Kali (E., *J. pr.* [2] **53**, 386). Man behandelt β-Naphthyljodidchlorid (Bd. V, S. 552) mit Chlorkalklösung, filtriert vom β-Jodo-naphthalin ab, dampft die Mutterlauge ein und kocht den Rückstand mit Wasser aus; durch Versetzen der wäßr. Lösung der entstandenen 4-Jodo-phthalsäure mit rauchender Salzsäure und Kochen des so erhaltenen Jodidchlorids $Cl_2I \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ mit Alkohol und rauchender Salzsäure entsteht der Äthylester der 4-Jod-phthalsäure, welcher mit wäßr. Natronlauge verseift wird (WILLGERODT, *B.* **29**, 1575). Bei 1-tägigem Erwärmen von 4 g eines Gemisches der Bariumsalze der 6- und 7-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) (aus 2-Jod-naphthalin und $25^0/_0$ Anhydrid enthaltender Schwefelsäure) mit einer Lösung von 9,5 g $KMnO_4$ in 200 g Wasser auf 60°; man hält das Gemisch durch Zusatz von Schwefelsäure während der Oxydation neutral (E., *J. pr.* [2] **53**, 388). — Krystalle mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser) (E.). Schmilzt bei 182° (E.). — Geht beim Sublimieren in ihr Anhydrid (Syst. No. 2479) über (E.). Liefert beim Erwärmen im NH_3-Strome das Imid $C_6H_3I{<}{}^{CO}_{CO}{>}NH$ (Syst. No. 3220) (E.). — $CuC_8H_3O_4I + 3H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol (E.). — $Ba(C_8H_4O_4I)_2$. Schwer löslich (E., G.). — $BaC_8H_3O_4I + BaO$. Schwer löslich in Wasser (E.).

4.x-Dijod-phthalsäure $C_8H_4O_4I_2 = HO_2C \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-1.2-dimethyl-benzol mit $KMnO_4$ und Salpetersäure (D: 1,17) im geschlossenen Rohr auf 180° (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2880). — F: 195° (Bräunung). Gibt ein leicht lösliches Bariumsalz.

Tetrajodphthalsäure $C_8H_2O_4I_4 = HO_2C \cdot C_6I_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2479) entsteht beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Jod + rauchender Schwefelsäure; man verseift es durch Kochen mit Alkalilauge (JUVALTA, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 94; RUPP, *B.* **29**, 1634). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 324—327° (R.). Sehr wenig löslich in Eisessig, Alkohol und Äther (R.). — Geht schon beim Trocknen über Schwefelsäure teilweise in ihr Anhydrid über (J.). — $Ag_2C_8O_4I_4$ (R.).

Monomethylester $C_9H_4O_4I_4 = HO_2C \cdot C_6I_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und HCl-haltigem Methylalkohol (RUPP, *B.* **29**, 1634). — Schwefelgelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 298° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $AgC_9H_3O_4I_4$.

3-Nitro-phthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$.

B. Bei 4-stdg. Erhitzen von 1 g 3-Nitro-1.2-dimethyl-benzol mit 10 ccm Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 170—180° (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **95**, 208). Bei der Oxydation der 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure in alkal. Lösung mit $KMnO_4$ (WEGSCHEIDER, KUŠY v. DÚBRAV, *M.* **24**, 821). Neben 4-Nitro-phthalsäure beim Erhitzen von Phthalsäure mit Salpeterschwefelsäure (FAUST, *A.* **160**, 57; MILLER, *B.* **11**, 393; Ж. **10**, 192; *A.* **208**, 225), oder durch Behandlung von Phthalsäure mit höchst konz. Salpetersäure bei 30° (HUISINGA, *R.* **27**, 277). Neben 4-Nitro-phthalsäure beim Nitrieren von Phthalsäureanhydrid (CLAUS, MAY, *B.* **14**, 1330 Anm.; LEVI, Dissertation [Freiburg 1891], S. 9; EDINGER, *J. pr.* [2] **53**, 382; BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 744; SEIDEL, BITTNER, *M.* **23**, 418). Beim Erhitzen von 4 oder 7-Nitro-phthalid (F: 135°) (Syst. No. 2463) mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr (HOENIG, *B.* **18**, 3452). Neben anderen Verbindungen bei längerem Kochen von Naphthalin mit Salpetersäure (MARIGNAC, *A.* **38**, 7; LAURENT, *A.* **41**, 107, 110). Bei

der Oxydation von 1-Nitro-naphthalin mit Kaliumpermanganatlösung (GUARESCHI, *B.* **10**, 294). Neben geringen Mengen 4 oder 7-Nitro-phthalid (Syst. No. 2463) bei der Oxydation von 1-Nitro-naphthalin mit Chromsäure in Essigsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **202**, 217). Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 150°, neben 3.5-Dinitro-benzoesäure und anderen Produkten (BEI., KUR., *A.* **202**, 220; vgl. DE AGUIAR, *B.* **5**, 899). Neben 3.5-Dinitro-phthalsäure und Pikrinsäure beim Erhitzen von 1.8-Dinitro-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 150° (BEI., KUR., *A.* **202**, 225).

Darst. Man trägt allmählich 5 Tle. CrO_3 in die Lösung von 1 Tl. 1-Nitro-naphthalin in 7 Tln. 90%iger Essigsäure ein, verdünnt nach beendeter Reaktion mit Wasser, filtriert unangegriffenes Nitronaphthalin ab und schüttelt das Filtrat mit $CHCl_3$, um Nitrophthalid auszuziehen; die wäßr. saure Flüssigkeit wird mit $BaCO_3$ gekocht, das gefällte Bariumsalz der 3-Nitro-phthalsäure durch Soda zerlegt, die Sodalösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **202**, 217; vgl. BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 741). — Darst. der 3-Nitro-phthalsäure neben der 4-Nitro-phthalsäure aus Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid s. bei 4-Nitro-phthalsäure, S. 828.

Blaßgelbe Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Zur Krystallform vgl. COSTA, *B.* **5**, 899. F: 218° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (MILLER, *A.* **208**, 240), 222° (korr.) (im zugeschmolzenen Röhrchen) (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 744), 244° (MAQUENNEscher Block oder Quecksilberbad) (FREUNDLER, DAMOND, *Bl.* [3] **35**, 111; FR., Privatmitteilung). Die Schmelzpunktsbestimmung im offenen Röhrchen gibt keine konstanten Werte, da durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck je nach der Art des Erhitzens bei 207° oder niedrigeren Temperaturen Zerfall in Anhydrid und Wasser erfolgt (MI., *A.* **208**, 239; BOG., BOR.). Löst sich in Wasser von 25° zu 2,048% (HUISINGA, *R.* **27**, 276); ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser (MI., *A.* **208**, 239). Die wäßr. Lösung zeigt starkes Lichtbrechungsvermögen (MI., *A.* **208**, 239). Mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther, Benzol, CCl_4, CS_2 (BOG., BOR.) und Chloroform (DE AGUIAR, *B.* **5**, 899). 100 Tle. Eisessig lösen bei 26° 7,5 Tle. (DE AG.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,22\times10^{-2}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 377), $1,31\times10^{-2}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 320), der zweiten Stufe k_2 bei 25°: 4×10^{-5} (WE., *M.* **23**, 631). Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch.* **1**, 539. Verhalten der 3-Nitro-phthalsäure gegen Metallsalzlösungen: WEGSCHEIDER, LIPSCHITZ, *M.* **21**, 798.

3-Nitro-phthalsäure geht bei vorsichtigem Erhitzen auf 230° quantitativ in ihr Anhydrid (Syst. No. 2479) über; auch durch Sublimation bei ca. 160—170° erfolgt Anhydridbildung (KAHN, *B.* **35**, 3859; vgl. BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 746). Das Anhydrid entsteht auch beim Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid (MC KENZIE, *Soc.* **79**, 1137) oder mit Acetylchlorid (WE., LI., *M.* **21**, 793). Bei der Reduktion von 3-Nitro-phthalsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung wurde Azobenzol-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') erhalten (Syst. No. 2140) (CLAUS, MAY, *B.* **14**, 1330). Bei der Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure (MILLER, Ж. **10**, 200; *A.* **208**, 245; ONNERTZ, *B.* **34**, 3746; BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 484; vgl. FAUST, *A.* **160**, 61), mit Zinkstaub und Essigsäure (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **19**, 166), mit Ferrosulfat und wäßr. Bariumhydroxydlösung (O.; KAUFMANN, BEISSWENGER, *B.* **36**, 2495) oder mit Natriumsulfid (SEIDEL, *B.* **34**, 4352) entsteht 3-Amino-phthalsäure. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140° entsteht das Dichlorid der 3-Nitro-phthalsäure (S. 827) (CHAMBERS, *Am. Soc.* **25**, 607). Beim Leiten von NH_3 über die geschmolzene 3-Nitro-phthalsäure bilden sich [3-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) (SEIDEL, BITTNER, *M.* **23**, 420) und [3-Amino-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3427) (KAU., BEI.). [3-Nitro-phthalsäure]-imid entsteht auch beim Erhitzen des sauren 3-nitro-phthalsauren Ammoniums (BOG., BOR.). Beim Erhitzen der 3-Nitro-phthalsäure mit Rhodanammonium auf 170—180° entsteht bis zu 20% der Theorie [3-Amino-phthalsäure]-imid (KAU., BEI.). Durch Kochen der mit Soda neutralisierten wäßr. Lösung der 3-Nitro-phthalsäure mit Ammoniumdisulfitlösung und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure wird [3-Amino-phthalsäure]-sulfonsäure (Syst. No. 1928) gebildet (WALTER, D. R. P. 109487; *C.* **1900** II, 408). — Saures 3-nitro-phthalsaures Kalium liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in absol. Methylalkohol geringe Mengen des 3-Nitro-phthalsäure-methylesters-(2) (S. 825) (WE., LI., *M.* **21**, 795). 3-Nitro-phthalsaures Silber gibt mit Methyljodid in siedendem Benzol den 3-Nitro-phthalsäure-dimethylester (WE., LI., *M.* **21**, 791). Zur Bildung freier Säure bei der Veresterung von 3-nitro-phthalsaurem Silber mit Methyljodid in Gegenwart von Methylalkohol (und eventuell auch in Gegenwart von Wasser) vgl. WE., FRANKL, *M.* **28**, 110. Beim 8-stdg. Erhitzen von 5 g 3-Nitro-phthalsäure mit 30 ccm absol. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° wurden ca. 13% der theoretischen Ausbeute an 2-Methylester erhalten (WE., LI., *M.* **21**, 796). Leitet man 1 Stde. hindurch HCl in die Lösung von 10 g 3-Nitro-phthalsäure in 30 g Methylalkohol im Wasserbade, oder sättigt man die Lösung von 5 g Säure in 30 g Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, zuerst in der Kälte, behandelt dann 3 Stdn. mit Chlorwasserstoff im Wasserbade und läßt über Nacht stehen, so erhält man als Hauptprodukt den 1-Methylester (S. 825)

(72 bezw. über 80% der Theorie) neben geringen Mengen Dimethylester (WE., LI., *M.* **21**, 787, 789; vgl. WE., *B.* **34**, 680). Erhitzt man 3 Stdn. 5 g 3-Nitro-phthalsäure mit 25 g Methylalkohol in Gegenwart von 5 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbade und läßt über Nacht stehen, so werden ca. 21% der Theorie an Dimethylester gebildet; erhitzt man die Lösung von 5 g Säure in 50 g Methylalkohol mit 20 g konz. Schwefelsäure 1 Stde. im Wasserbade und läßt 12 Stdn. stehen, so entsteht als Hauptprodukt der 1-Methylester (67% der Theorie) neben geringen Mengen des Dimethylesters (WE., LI., *M.* **21**, 789, 790). Der Dimethylester bildet sich bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der 3-Nitro-phthalsäure (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 487). Bei der Veresterung der 3-Nitro-phthalsäure mit Diazomethan in Äther entstehen der 2-Methylester und der Dimethylester (WE., GEHRINGER, *M.* **29**, 527). 3-Nitro-phthalsäure bildet mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff den 1-Äthylester; bei anhaltender Einw. von HCl in der Hitze entsteht daneben in geringer Menge der Diäthylester (MILLER, Ж. **10**, 197; *A.* **208**, 243, 244; vgl. FAUST, *A.* **160**, 60). Der Diäthylester entsteht auch aus dem Silbersalz der 3-Nitro-phthalsäure mit Äthyljodid in siedendem Benzol (MI., *A.* **208**, 243). 3-Nitro-phthalsäure gibt beim Erhitzen mit d-Amylalkohol (Bd. I, S. 385) in Gegenwart von Schwefelsäure als Hauptprodukt den 1-[d-Amylester]; daneben entstehen der 2-[d-Amylester] und der Di-d-amylester (MC KENZIE, *Soc.* **79**, 1136, 1139).

$NH_4C_8H_4O_6N + 2H_2O$. Nadeln. In Wasser weit schwerer löslich als das neutrale Salz (FAUST, *A.* **160**, 58). — $(NH_4)_2C_8H_3O_6N$. Prismen (LAURENT, *A.* **41**, 112). Leicht löslich in Wasser (F.). — $KC_8H_4O_6N + H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich (F.). — $K_2C_8H_3O_6N + H_2O$. Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Krystallisiert aus heißem 90%igem Alkohol wasserfrei; leicht löslich in Wasser (F.). — $Ag_2C_8H_3O_6N$. In Wasser unlösliches Pulver (F.; MILLER, *A.* **208**, 240). Verpufft beim Erhitzen (L.). — $BaC_8H_3O_6N$. Blättchen (aus heißem Wasser). In kaltem Wasser fast unlöslich (DE AGUIAR, *B.* **5**, 901; MI.). Unzersetzt löslich in heißem Wasser (MI.). — $ZnC_8H_3O_6N$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in heißem (MI.). — $PbC_8H_3O_6N + 1^1/_2 H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag (F.).

3-Nitro-phthalsäure-methylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-methylestersäure (3-Nitro-phthal-β-methylestersäure, 3-Nitro-phthal-b-methylestersäure; zur Bezeichnung β bezw. b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_9H_7O_6N$ = O_2N CO_2H / $\langle\;\rangle \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KAHN, *B.* **35**, 3861. — *B.* Bei der Einw. von absol. Methylalkohol auf 3-Nitro-phthalsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff im Wasserbade (WEGSCHEIDER, LIPSCHITZ, *M.* **21**, 787; vgl. W., *B.* **34**, 680). Bei 1-stdg. Erhitzen einer Lösung von 5 g 3-Nitro-phthalsäure in 50 g absol. Methylalkohol und 20 g konz. Schwefelsäure im Wasserbade (W., L., *M.* **21**, 790). Bei der Einw. von Natriummethylatlösung bezw. methylalkoholischer Kaliumhydroxydlösung auf [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid, neben dem als Hauptprodukt entstehenden 2-Methylester (K., *B.* **35**, 3877, 3879). — Trennung von 2-Methylester: K., *B.* **35**, 3870. — Schwach gelbliche rechteckige Täfelchen (aus heißem Wasser), Krystalle (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **29**, 539; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 728). F: 157—158° (W., L.), 165° (K., *B.* **35**, 3872). Über vielleicht bestehende Polymorphie vgl. KAHN, *B.* **35**, 3872; W., *M.* **29**, 537. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,6 \times 10^{-2}$ (W., *M.* **23**, 320). Verhalten gegen Metallsalzlösungen: W., L., *M.* **21**, 797. — Liefert durch Behandeln mit konz. wäßr. Ammoniak 3-Nitro-phthal-1-amidsäure (K., *B.* **35**, 3862). Gibt bei 7-stdg. Kochen mit Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure ca. 3% der berechneten Menge Dimethylester (K., *B.* **35**, 3869). — $AgC_9H_6O_6N$. Krystalle. Zersetzt sich bei 200—210°, verpufft bei 220°; bei der Zersetzung entsteht unter CO_2-Entwicklung 3-Nitro-benzoesäure-methylester (W., L., *M.* **21**, 800).

3-Nitro-phthalsäure-methylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-methylestersäure (3-Nitro-phthal-α-methylestersäure, 3-Nitro-phthal-a-methylestersäure; zur Bezeichnung α bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_9H_7O_6N$ = O_2N $CO_2 \cdot CH_3$ / $\langle\;\rangle \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 5 g 3-Nitro-phthalsäure mit 30 ccm absol. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (WEGSCHEIDER, LIPSCHITZ, *M.* **21**, 796). Aus 3-Nitro-phthalsäure in äther. Lösung und Diazomethanlösung, neben 3-Nitro-phthalsäure-dimethylester (WEGSCHEIDER, GEHRINGER, *M.* **29**, 527). In geringer Menge beim Erhitzen des sauren 3-nitrophthalsauren Kaliums mit Methyljodid und Methylalkohol im Wasserbade (W., L., *M.* **21**, 795). Durch partielle Verseifung des Dimethylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (W., L., *M.* **21**, 792). Als Hauptprodukt beim Erhitzen des [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrids mit Methylalkohol im Wasserbade (W., L., *M.* **21**, 794), neben geringen Mengen des 1-Methylesters (MC KENZIE, *Soc.* **79**, 1140; KAHN, *B.* **35**, 3872). Als Hauptprodukt neben geringen

Mengen des 1-Methylesters aus [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und Natriummethylatlösung oder methylalkoholischer Kalilauge (K., *B.* **35**, 3877, 3879). — Trennung von 1-Methylester: K., *B.* **35**, 3870. — Krystalle mit 1 H_2O (W., *M.* **21**, 793; **29**, 538). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **29**, 538; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 728). 3-Nitro-phthalsäure-methylester-(2) schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 152—153° (Mc K., *Soc.* **79**, 1141), bei 149—154° je nach der Art des Erhitzens (W., *M.* **29**, 536); K. (*B.* **35**, 3871) fand den Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bei 147—148°, nach dem Umkrystallisieren aus lauwarmem Wasser bei 153°. Über vielleicht bestehende Polymorphie s. W., *M.* **23**, 321; **29**, 536; K., *B.* **35**, 3871. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,1 \times 10^{-3}$ (W., *M.* **23**, 322). Verhalten gegen Metallsalzlösungen: W., L., *M.* **21**, 797. — Wird von konz. wäßr. Ammoniak beim Stehen oder Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 100° nicht angegriffen; beim Erhitzen auf 150° im Autoklaven erfolgt vollständige Verseifung (K., *B.* **35**, 3869). Liefert bei 7-stdg. Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure 85% der berechneten Menge Dimethylester (K., *B.* **35**, 3869). — $AgC_9H_6O_6N$. Zersetzt sich 30—40° höher als das Silbersalz des 1-Methylesters und gibt dabei ebenfalls CO_2 und (infolge Umlagerung) 3-Nitro-benzoesäure-methylester (W., L., *M.* **21**, 800).

3-Nitro-phthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 5 g 3-Nitro-phthalsäure mit 25 g absol. Methylalkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbade (WEGSCHEIDER, LIPSCHITZ, *M.* **21**, 790). Bei Einw. von Dimethylsulfat auf 3-nitro-phthalsaures Natrium (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 487). Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-phthalsäure mit Methyljodid in siedendem Benzol (W., L., *M.* **21**, 791). Aus 3-Nitro-phthalsäure-methylester-(2) durch Erhitzen mit Methylalkohol unter Zusatz von konz. Schwefelsäure im Wasserbade (KAHN, *B.* **35**, 3869). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Methylalkohol durch Wasser). F: 67—68° (W., L.), 68—69° (K.). — Liefert bei partieller Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge den 2-Methylester (W., L., *M.* **21**, 792).

3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-äthylestersäure $C_{10}H_9O_6N$ = O_2N CO_2H / $\langle___\rangle \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 3-Nitro-phthalsäure (FAUST, *A.* **160**, 60; MILLER, *A.* **208**, 244). — Krystallisiert aus Wasser mit $2^1/_2H_2O$ in Nadeln (EDINGER, *J. pr.* [2] **53**, 382). Bei Behandlung mit Alkohol geht die wasserhaltige Verbindung in wasserfreie über (E.). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 50°, die wasserfreie bei 110° (E.). — Wird bei 63-stdg. Erhitzen mit absol. Alkohol auf 183° zu 91,5% weiter verestert (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1897; *Ph. Ch.* **66**, 278). Veresterungskonstante: P., *Am. Soc.* **30**, 1908; *Ph. Ch.* **66**, 293. — $AgC_{10}H_8O_6N$. Nadeln (aus heißem Wasser). Verpufft beim Erhitzen (M.). — Das Bariumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Säulen (F.).

3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-äthylestersäure $C_{10}H_9O_6N$ = O_2N $CO_2 \cdot C_2H_5$ / $\langle___\rangle \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit absol. Alkohol im Wasserbade (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 745). — Weiße Krystalle. F: 157°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung zersetzt Carbonate. — Silbersalz. Farblose Krystalle.

3-Nitro-phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben viel 1-Äthylester bei anhaltender Einw. von Chlorwasserstoff auf eine heiße Lösung von 3-Nitro-phthalsäure in absol. Alkohol (MILLER, *A.* **208**, 243). Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-phthalsäure und Äthyljodid in siedendem Benzol (MILLER, *A.* **208**, 243). — Prismen (aus Alkohol). F: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

3-Nitro-phthalsäure-d-amylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-d-amylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N$ = O_2N CO_2H / $\langle___\rangle \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (Ester des reinen linksdrehenden sek.-Butylcarbinols, Bd. I, S. 386). *B.* Man erhitzt 3-Nitro-phthalsäure mit überschüssigem Gärungsamylalkohol (Bd. I, S. 385, 393), welcher an d-Amylalkohol nach dem verbesserten LE BEL-ROGERSschen Verfahren (vgl. Bd. I, S. 386) möglichst angereichert ist, in Gegenwart von konz. Schwefelsäure im Wasserbade, entfernt die überschüssige Säure durch Waschen mit Wasser und den Amylalkohol durch Destillation im Vakuum, krystallisiert den Rückstand aus CS_2 um, wobei die neutralen Ester in der Mutterlauge bleiben, und trennt den sauren Nitrophthalsäureester des d-Amylalkohols von demjenigen des Isoamylalkohols, mit welchem er Mischkrystalle bildet, durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol, in welchem der d-Amylester weniger löslich ist (MARCKWALD, MC KENZIE, *B.* **34**, 488; MC K., *Soc.* **79**, 1139). — F: 116°

(MAR., NOLDA, *B.* **42**, 1585). Erhitzt man während einiger Minuten auf Schmelztemperatur, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt infolge Anhydridbildung (MAR., *B.* **35**, 1602). Mischungen von d-Ester mit dl-Ester (s. u.) zeigen den gleichen Schmelzpunkt 116° wie die ungemischten Ester (MAR., N.). Verhalten beim Schmelzen im Gemisch mit 3-Nitro-phthalsäure-isoamylester-(1): MAR., *B.* **35**, 1603. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in kaltem, leicht in heißem Benzol, schwer in kaltem CCl_4 (MAR., MC K., *B.* **34**, 489). $[\alpha]_D^{11}$: + 6,5° (in Acetonlösung; c = 10) (MAR., MC K.).

3-Nitro-phthalsäure-dl-amylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-dl-amylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N$ = O_2N CO_2H $C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (Ester des reinen inakt. sek.-Butyl-carbinols, Bd. I, S. 388). *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-phthalsäure mit dl-sek.-Butyl-carbinol (Bd. I, S. 388) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure im Wasserbade (FREUNDLER, DAMOND, *Bl.* [3] **35**, 111; MARCKWALD, NOLDA, *B.* **42**, 1585). — Gelblichweiße Prismen (aus Benzol). F: 117° (F., D.), 116° (M., N.). Mischungen mit dem entsprechenden d-Ester zeigen den gleichen Schmelzpunkt (M., N.).

3-Nitro-phthalsäure-d-amylester-(2), 3-Nitro-phthal-(2)-d-amylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N$ = O_2N $CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ $C_6H_2 \cdot CO_2H$ (Ester des reinen linksdrehenden sek.-Butyl-carbinols, Bd. I, S. 386). *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit d-Amylalkohol; daneben entsteht der 1-d-Amylester (MC KENZIE, *Soc.* **79**, 1136, 1138; MARCKWALD, *B.* **35**, 1604). — Blättchen (aus Benzol). F: 157,5—158,5° (MC K.), 154—155° (MAR.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Chloroform, sehr wenig in CS_2 (MC K.) und in kaltem Benzol und CCl_4, leicht in Alkohol (MAR.). $[\alpha]_D^{11}$: + 2,2° (in Aceton; c = 8,256) (MC K.); $[\alpha]_D$: + 2,6° (in Aceton; c = 10) (MAR.). Bildet mit dem 3-Nitro-phthalsäure-isoamylester-(2) eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, erst durch Beimischung von mehr als 50% des Isoamylesters erhöht sich der Schmelzpunkt merklich über den bis dahin unverändert bleibenden Schmelzpunkt des d-Amylesters (MAR., *B.* **35**, 1604).

3-Nitro-phthalsäure-dl-amylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-dl-amylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N$ = O_2N $CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ $C_6H_2 \cdot CO_2H$ (Ester des reinen inakt. sek.-Butyl-carbinols, Bd. I, S. 388). *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit dl-sek.-Butyl-carbinol (MARCKWALD, NOLDA, *B.* **42**, 1585). — F: gegen 155°. Mischungen mit entsprechendem d-Amylester zeigen denselben Schmelzpunkt.

3-Nitro-phthalsäure-isoamylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-isoamylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N$ = O_2N CO_2H $C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Ester des reinen Isobutylcarbinols, Bd. I, S. 392). *B.* Man erhitzt 3-Nitro-phthalsäure mit überschüssigem Gärungsamylalkohol (Bd. I, S. 385, 393) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure und krystallisiert die entstandenen 3-Nitro-phthalestersäuren — ein Gemisch des Isoamylesters mit wenig d-Amylester (S. 826) — aus CS_2, dann wiederholt aus CCl_4 und dann aus Benzol um (MARCKWALD, MC KENZIE, *B.* **34**, 486). — Existiert in zwei allotropen Modifikationen mit den Schmelzpunkten 78° und 93,5°, von welchen die tiefer schmelzende sehr labil ist (MAR., *B.* **35**, 1602). — Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Benzol, schwer in kaltem, leicht in heißem CCl_4, schwer in CS_2 und Ligroin (MAR., MC K.).

3-Nitro-phthalsäure-isoamylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-isoamylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N$ = O_2N $CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ $C_6H_2 \cdot CO_2H$ (Ester des reinen Isobutylcarbinols, Bd. I, S. 392). *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und Isobutylcarbinol (MC KENZIE, *Soc.* **79**, 1137). — Krystalle (aus Benzol). F: 165—166° (MC K.), 161—162° (MARCKWALD, *B.* **35**, 1604). Schwer löslich in Benzol und CCl_4 (MC K.).

3-Nitro-phthalsäure-dichlorid, 3-Nitro-phthalylchlorid $C_8H_3O_4NCl_2$ = $C_6H_3(NO_2)(COCl)_2$ oder $O_2N \cdot C_6H_3 <^{CCl_2}_{CO}> O$. *B.* Man erhitzt 50 g fein gepulverte 3-Nitro-phthalsäure mit 125 g PCl_5 allmählich auf 140°; das erkaltete Reaktionsprodukt wird mit heißem CCl_4 extrahiert (CHAMBERS, *Am. Soc.* **25**, 607). — Prismen (aus Äther). F: 76—77° (korr.). Schwer löslich in kaltem CCl_4 oder Ligroin. Ist in großkrystallinischer Form ziemlich beständig, als Pulver sehr unbeständig. — Liefert beim Behandeln mit trocknem Ammoniak

[3-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf eine Lösung des Dichlorids in Chloroform entsteht 3-Nitro-phthalsäure-amid-(1) (s. u.). Leitet man trocknes Ammoniak in die äther. Lösung des Dichlorids bei -5^0 bis -10^0 und behandelt das Reaktionsprodukt mit Chlorwasserstoff, so wird 3-Nitro-phthalsäure-nitril-(1) (s. u.) gebildet.

3-Nitro-phthalsäure-amid-(1), 3-Nitro-phthal-1-amidsäure $C_8H_6O_5N_2 = HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 3-Nitro-phthalsäure-dichlorid in Chloroform Eiswasser und dann wäßr. Ammoniak, bis nach dem Schütteln und 10 Minuten langem Stehen der Geruch nach NH_3 nicht mehr verschwindet (CHAMBERS, *Am. Soc.* **25**, 608). Durch Behandeln von 3-Nitro-phthalsäure-methylester-(1) mit konz. wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KAHN, *B.* **35**, 3862). Beim Schütteln von [3-Nitro-phthalsäure]-imid mit Kalilauge (K., *B.* **35**, 3868). Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-imid mit Barytwasser auf 80^0 (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 748; vgl. K., *B.* **35**, 3866). — Sechseckige Platten (aus warmem Wasser). Der Schmelzpunkt des 3-Nitro-phthalsäure-amids-(1) variiert stark mit den Bedingungen; nach K. beginnt es je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 140^0 und 150^0 Wasser abzugeben, schmilzt zwischen 152^0 und 155^0 und wird zwischen 155^0 und 160^0 wieder fest, indem es sich in das Imid verwandelt, das dann um 212^0 wieder schmilzt. Nach CH. schmilzt 3-Nitro-phthalsäure-amid-(1) je nach Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 150^0 und 157^0, wird bei 160^0 wieder fest und wandelt sich bei $200-205^0$ unter Wasserabgabe in das Imid um, das dann bei $214-215^0$ endgültig schmilzt. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin (K.). — Zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung unter Bildung von 3-Nitro-phthalsäure (K.). Liefert durch Behandlung mit KOBr in alkal. Lösung 6-Nitro-2-amino-benzoesäure (K.).

3-Nitro-phthalsäure-diamid $C_8H_7O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von [3-Nitro-phthalsäure]-imid mit konz. wäßr. Ammoniak (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 747). — Sandiges krystallinisches Pulver. Schmilzt bei $200-201^0$ unter Zerfall in das Imid und NH_3.

3-Nitro-phthalsäure-nitril-(1), 6-Nitro-2-cyan-benzoesäure $C_8H_4O_4N_2 = HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Man leitet in die auf -5^0 bis -10^0 abgekühlte trockne äther. Lösung von 3-Nitro-phthalsäure-dichlorid trocknes NH_3 ein, sättigt nach beendeter Einw. mit trocknem Chlorwasserstoff, verdünnt die filtrierte Flüssigkeit mit CCl_4 und dampft den Äther bei Zimmertemperatur in einem trocknen Luftstrome ab (CHAMBERS, *Am. Soc.* **25**, 609). — Nadeln. Schmilzt bei $99-100^0$, wird bei 105^0 wieder fest und schmilzt dann ohne Gasentwicklung bei $214-215^0$ (Übergang in [3-Nitro-phthalsäure]-imid). Wird durch warmes Wasser in das saure Ammoniumsalz der 3-Nitro-phthalsäure umgewandelt.

4-Nitro-phthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$.

B. Beim 6-stdg. Erhitzen von 1 g 4-Nitro-1.2-dimethyl-benzol mit 10 ccm Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf $170-180^0$ (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **95**, 207). Bei der Oxydation der 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (WEGSCHEIDER, KUŠY v. DÚBRAV, *M.* **24**, 818). Neben 3-Nitro-phthalsäure beim Nitrieren von Phthalsäure mit Salpeterschwefelsäure (MILLER, Ж. **10**, 192; *A.* **208**, 225) oder mit höchst konz. Salpetersäure bei 30^0 (HUISINGA, *R.* **27**, 277). Neben 3-Nitro-phthalsäure beim Nitrieren von Phthalsäureanhydrid mit Salpeterschwefelsäure (LEVI, Dissertation [Freiburg 1891], S. 9; EDINGER, *J. pr.* [2] **53**, 382; BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 744). Bei 4-stdg. Erhitzen von 5-Nitro-phthalid, $O_2N\cdot C_6H_3<^{CO}_{CH_2}>O$ (Syst. No. 2463) mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 140^0 (HOENIG, *B.* **18**, 3448). Bei der Oxydation von 5-Nitro-indanon-(2) (Bd. VII, S. 364) mit verd. Salpetersäure (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 33). Bei der Einw. von $40^0/_0$iger Salpetersäure auf 4 oder 5-Nitro-homophthalsäure $HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 860) (HEU., SCH., *B.* **32**, 34). Bei der Oxydation des 2.4.7-Trinitro-naphthols-(1) (Bd. VI, S. 620) mit verd. Salpetersäure (KEHRMANN, HABERKANT, *B.* **31**, 2421).

Darst. Man erhitzt ein Gemisch von 50 g Phthalsäure, 75 g Schwefelsäure (66° Bé) und 75 g rauchender Salpetersäure 2 Stdn. im Wasserbade, läßt dann erkalten, versetzt mit 120 g Wasser, filtriert nach 12-stdg. Stehen in der Kälte den Niederschlag ab und zieht ihn mit Äther aus; das nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Säuregemisch krystallisiert man aus Wasser um, wobei zunächst 3-Nitro-phthalsäure krystallisiert, die durch mehrmalige Krystallisation aus Wasser gereinigt wird; die wäßr. Mutterlauge, welche neben 4-Nitro-phthalsäure geringe Mengen 3-Nitro-phthalsäure, Pikrinsäure und Phthalsäure enthält, verdampft man, trocknet den Rückstand 2 Stdn. bei 100^0, löst ihn dann in der $1^1/_2$-fachen Menge $98^0/_0$igem Alkohol, behandelt diese Lösung 3 Stdn. lang im Wasserbade mit Chlorwasserstoff, fällt durch Zusatz von Wasser das entstandene Estergemisch und wäscht es mit Sodalösung, wodurch 3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1) und andere Beimengungen sich

lösen; den zurückgebliebenen 4-Nitro-phthalsäure-diäthylester krystallisiert man aus Äther und Alkohol um; zu seiner Verseifung löst man 30 g des Esters in 60 g absol. Alkohol und gibt zur heißen Lösung allmählich eine Lösung von 12 g KOH in 10 g Wasser; man wäscht das ausgeschiedene Kaliumsalz mit Alkohol, löst es in Wasser, versetzt mit Salzsäure, zieht die Flüssigkeit mit Äther aus und dampft die äther. Lösung ein (MILLER, Ж. 10, 193; *A.* **208**, 225; vgl. BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 752). — ONNERTZ (*B.* **34**, 3735) dampft die nach Abfiltrieren der 3-Nitro-phthalsäure zurückgebliebene Mutterlauge zur Trockne, kocht 200 g des Rückstandes mit 400 g absol. Alkohol und 40 g konz. Schwefelsäure 5 Stdn. am Rückflußkühler, gießt die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, schüttelt das ausgeschiedene Estergemisch mit Sodalösung, extrahiert das ungelöste Öl mit Äther und dampft die äther. Lösung ein, wonach der Diäthylester der 4-Nitro-phthalsäure als Krystallmasse zurückbleibt. — Man löst 100 g Phthalsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen in 300 g schwach rauchender Schwefelsäure (82 % Gesamtanhydridgehalt), läßt zu der auf 25° abgekühlten Lösung in theoretischer Menge ein 40 % Salpetersäure enthaltendes Gemisch von Schwefelsäure (66° Bé) und Salpetersäure (D: 1,53) unter Kühlung einfließen, so daß die Temperatur nicht über 40° steigt, steigert innerhalb 2—3 Stdn. unter gutem Rühren die Temperatur auf 80°, läßt wieder auf 30° erkalten und gießt dann auf Eis, dessen Menge so zu wählen ist, daß nach 24-stdg. Stehen sich die 3-Nitro-phthalsäure ausscheidet, während 4-Nitro-phthalsäure in Lösung bleibt; die abfiltrierte 3-Nitro-phthalsäure deckt man mehrmals vorsichtig mit konz. NaCl-Lösung zwecks Entfernung der Schwefelsäure, vertreibt die Salzsäure durch Trocknen und krystallisiert aus Eisessig um; die wäßr. Lösung, welche 4-Nitro-phthalsäure enthält, dampft man im Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz ein, saugt die beim Erkalten als Krystallbrei ausgeschiedene 4-Nitro-phthalsäure über Asbest ab, behandelt sie wie die 3-Nitro-phthalsäure mit NaCl-Lösung und krystallisiert nach dem Trocknen aus Eisessig aus (SEIDEL, BITTNER, *M.* **23**, 418). — Man versetzt eine wäßr.-alkal. Lösung von 5-Nitro-phthalid mit Kaliumpermanganatlösung, zerstört nach Beendigung der Oxydation das überschüssige Kaliumpermanganat durch Zusatz von etwas Alkohol, filtriert vom ausgeschiedenen MnO_2 ab, konzentriert das Filtrat, säuert mit Salzsäure an, extrahiert wiederholt mit Äther, trocknet die äther. Auszüge mit $CaCl_2$ und dampft den Äther ab (BOG., BOR., *Am. Soc.* **23**, 753).

Schwachgelbliche Nadeln (aus Äther), mikroskopische Blättchen (aus konz. Salzsäure). Die bei Verdunsten der wäßr. Lösung von 4-Nitro-phthalsäure erhaltenen Krystalle enthalten Krystallwasser; die wasserhaltige Säure wird bei 100° wasserfrei (MILLER, *A.* **208**, 230). F: 161° (M., *A.* **208**, 229), 160—163° (WEGSCHEIDER, KUŠÝ v. DÚBRAV, *M.* **24**, 818), 165° (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **95**, 208). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol (M., Ж. 10, 196; *A.* **208**, 229), Petroläther, CCl_4 und CS_2, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Eisessig, mäßig in Äther (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 754). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: 6×10^{-3} (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 377), $7,7 \times 10^{-3}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 323), der zweiten Stufe k_2 bei 25°: 4×10^{-5} (W., *M.* **23**, 632). Verhalten gegen Metallsalzlösungen: W., LIPSCHITZ, *M.* **21**, 798.

4-Nitro-phthalsäure geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Anhydrid (Syst. No. 2479) über (MILLER, *A.* **208**, 230). Auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid erfolgt Anhydridbildung (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **95**, 208). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung entsteht Azobenzol-tetracarbonsäure-(3.4.3′.4′) (Syst. No. 2140) (BOG., BOR., *Am. Soc.* **23**, 759). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure bildet sich 4-Amino-phthalsäure (Syst. No. 1908) (M., Ж. 10, 199; *A.* **208**, 235; BOG., RENSHAW, *Am. Soc.* **30**, 1136). Auch bei der Reduktion mit Natriumsulfid entsteht 4-Amino-phthalsäure (SEIDEL, *B.* **34**, 4352; BOG., REN., *Am. Soc.* **30**, 1137). Beim Leiten von Ammoniak in die geschmolzene 4-Nitro-phthalsäure erhält man [4-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) (SEIDEL, BITTNER, *M.* **23**, 420). [4-Nitro-phthalsäure]-imid bildet sich auch beim Erhitzen des sauren 4-nitro-phthalsauren Ammoniums (BOG., BOR., *Am. Soc.* **23**, 755). Saures 4-nitro-phthalsaures Kalium liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in absol. Methylalkohol in geringer Menge den 4-Nitro-phthalsäure-methylester-(1) (S. 830) (WEGSCHEIDER, LIPSCHITZ, *M.* **21**, 807). Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g 4-Nitro-phthalsäure mit 30 ccm absol. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° erhält man 82 % der theoretischen Ausbeute an 1-Methylester (W., LI., *M.* **21**, 804). Läßt man eine Lösung von 5 g 4-Nitro-phthalsäure in 50 ccm Methylalkohol mit 5 ccm bei Zimmertemperatur mit HCl gesättigtem Methylalkohol 2 Tage stehen, so bildet sich als Hauptprodukt der 1-Methylester neben etwas Dimethylester (W., LI., *M.* **21**, 802); sättigt man die methylalkoholische Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff in der Kälte, erhitzt dann 2 Stdn. im HCl-Strom im Wasserbade und läßt über Nacht stehen, so entsteht ausschließlich der Dimethylester (W., LI., *M.* **21**, 801). Der Dimethylester wurde auch ausschließlich erhalten beim 2-stdg. Erhitzen der 4-Nitro-phthalsäure mit Methylalkohol in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure im Wasserbade, oder beim 5-tägigen Stehen der Säure mit Methylalkohol und dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure (W., LI., *M.* **21**, 803). Bei 24-stdg. Stehen von 5 g 4-Nitro-phthalsäure in 50 ccm absol. Äthylalkohol mit 20 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol entsteht als Hauptprodukt 4-Nitro-

phthalsäure-äthylester-(1) neben geringen Mengen des Diäthylesters und wahrscheinlich auch des 4-Nitro-phthalsäure-äthylesters-(2) (W., BONDI, *M.* **26**, 1052; vgl. W., *M.* **27**, 778). Sättigt man die alkoh. Lösung von 4-Nitro-phthalsäure mit Chlorwasserstoff, so wird als Hauptprodukt der Diäthylester erhalten (MILLER, Ж. **10**, 196; *A.* **208**, 227, 234).

$KC_8H_4O_6N + H_2O$. Warzenförmige Krystalle (WEGSCHEIDER, LIPSCHITZ, *M.* **21**, 806). — $K_2C_8H_3O_6N$. Mikroskopische Tafeln oder Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Fast unlöslich in Alkohol (MILLER, *A.* **208**, 230). — $Ag_2C_8H_3O_6N$. Farblose Nadeln (aus heißem Wasser) (M., Ж. **10**, 196; *A.* **208**, 231). — $BaC_8H_3O_6N$. *B.* Beim Fällen von verd. heißen Lösungen der Alkalisalze der 4-Nitro-phthalsäure mit Bariumchlorid (M., *A.* **208**, 231). Oktaeder. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Geht beim Kochen mit Wasser in ein saures Salz komplizierter Zusammensetzung über. — Zinksalz. Vgl. M., *A.* **208**, 232.

4-Nitro-phthalsäure-methylester-(1), 4-Nitro-phthal-1-methylestersäure (4-Nitro-phthal-α-methylestersäure, 4-Nitro-phthal-a-methylestersäure; zur Bezeichnung α bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330). $C_9H_7O_6N$ = $O_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. W., KUŠY v. DÚBRAV, *M.* **24**, 828. — *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g 4-Nitro-phthalsäure mit 30 ccm absol. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (W., LIPSCHITZ, *M.* **21**, 804). Neben etwas Dimethylester als Hauptprodukt bei 2-tägigem Stehen einer Lösung von 5 g 4-Nitro-phthalsäure in 50 ccm absol. Methylalkohol mit 5 ccm absol. Methylalkohol, der bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde (W., L., *M.* **21**, 802). In geringer Menge beim Erhitzen von saurem 4-nitrophthalsaurem Kalium mit Methyljodid in absol. Methylalkohol (W., L., *M.* 21, 807). Bei partieller Verseifung des Dimethylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (W., L., *M.* **21**, 804). Aus [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und absol. Methylalkohol beim Kochen (W., L., *M.* **21**, 805) oder bei Zimmertemperatur (W., BONDI, *M.* **26**, 1054). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O (W., L.) in weißen Krystallen. Schmilzt wasserfrei bei 129° (W., L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,6\times10^{-3}$ (W., *M.* **23**, 323). — Mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Zink und Salzsäure entsteht 4-Amino-phthalsäure-methylester-(1) (Syst. No. 1908) (W., B., *M.* **26**, 1063).

4-Nitro-phthalsäure-methylester-(2), 4-Nitro-phthal-2-methylestersäure $C_9H_7O_6N$ = $O_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Methylesters der 5-Nitro-2-formylbenzoesäure (Syst. No. 1289) mit siedender Kaliumpermanganatlösung (WEGSCHEIDER, KUŠY v. DÚBRAV, *M.* **24**, 825). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 140—142°.

4-Nitro-phthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. — *B.* Aus 4-Nitro-phthalsäure und absol. Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (WEGSCHEIDER, LIPSCHITZ, *M.* **21**, 803). Man sättigt die Lösung von 5 g 4-Nitro-phthalsäure in 50 ccm absol. Methylalkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte und erhitzt dann 2 Stdn. im Wasserbade, indem man während des Erhitzens und nachherigen Erkaltens Chlorwasserstoff einleitet (W., L., *M.* 21, 801). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 65—66° (W., L.). — Liefert bei partieller Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge den 1-Methylester (W., L.). Gibt bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure 4-Amino-phthalsäuredimethylester (BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc.* **28**, 618).

4-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1), 4-Nitro-phthal-1-äthylestersäure (4-Nitro-phthal-a-äthylestersäure; zur Bezeichnung a vgl. WEGSCHEIDER, *B.* **35**, 4330) $C_{10}H_9O_6N$ = $O_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, BONDI, *M.* **26**, 1042, 1062. — *B.* Neben etwas Diäthylester und vielleicht 4-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2) bei 24-stdg. Stehen von 5 g 4-Nitro-phthalsäure in 50 ccm absol. Äthylalkohol mit 20 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äthylalkohol (WEGSCHEIDER, BONDI, *M.* **26**, 1052; vgl. MILLER, *A.* **208**, 234). Als Hauptprodukt neben 4-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2) bei der Einw. von Alkohol auf [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid (W., B., *M.* **26**, 1048). — Nadeln (aus Wasser). F: 127—128° (M.), 127° (W., B.). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **26**, 1053; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 729). Löslich in Wasser, Äther und Benzol (W., B.). Löslich in Sodalösung (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,05\times10^{-3}$ (W., B., *M.* **26**, 1042). — Das Silbersalz bildet in Wasser lösliche Nadeln (M.).

4-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2), 4-Nitro-phthal-2-äthylestersäure (4-Nitro-phthal-b-äthylestersäure; zur Bezeichnung b vgl. WEGSCHEIDER, *B.* **35**, 4330) $C_{10}H_9O_6N$

$= O_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, BONDI, *M.* **26**, 1062. — *B.* Neben 4-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1) aus [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und absol. Äthylalkohol (WEGSCHEIDER, BONDI, *M.* **26**, 1050). Aus 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure-äthylester (Syst. No. 1289) und Kaliumpermanganat in Aceton (W., B., *M.* **26**, 1060). — Farblose Nadeln (aus Benzol durch Petroläther). F: 137°. Löslich in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}2\times10^{-3}$ (W., B., *M.* **26**, 1042).

4-Nitro-phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung der 4-Nitro-phthalsäure mit Chlorwasserstoff (MILLER, Ж. **10**, 196; *A.* **208**, 227, 234). — Tafeln (aus Alkohol). F: 33—34° (M., *A.* **208**, 234). Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig (M., *A.* **208**, 234). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (M., *A.* **208**, 234). — Liefert bei der Reduktion mit Zink + alkoh. Salzsäure 4-Amino-phthalsäure-diäthylester (Syst. No. 1908) (BAEYER, *B.* **10**, 1079; vgl. MILLER, *B.* **11**, 1191; *A.* **208**, 236).

4-Nitro-phthalsäure-diamid $C_8H_7O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus [4-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) und konz. wäßr. Ammoniak (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 756). — Krystallinisch. Schmilzt bei 200° unter Zerfall in das Imid und NH_3.

3-Chlor-x-nitro-phthalsäure $C_8H_4O_6NCl = HO_2C\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1.5-Dichlor-naphthalin mit Salpetersäure (ATTERBERG, *B.* **10**, 547). — Das Anhydrid sublimiert nicht unzersetzt. — $K_2C_8H_2O_6NCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Explodiert oberhalb 300°.

3.5-Dichlor-4-nitro-phthalsäure $C_8H_3O_6NCl_2 = HO_2C\cdot C_6HCl_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben 3.5-Dichlor-4-brom-phthalsäure beim Erhitzen von 3.5-Dichlor-4-brom-1.2-dimethyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 180—200° (CROSSLEY, *Soc.* **85**, 277). — Nadeln (aus Xylol). F: 165° (Gasentw.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, fast unlöslich in Benzol.

6-Brom-3-nitro-phthalsäure $C_8H_4O_6NBr = HO_2C\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3.6-Dibrom-phthalsäure und anderen Produkten bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von 25 g 1.4-Dibrom-naphthalin mit 230 g Salpetersäure (D: 1,4); man gießt das Produkt in Wasser, dampft die filtrierte wäßr. Lösung zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit wenig Wasser, worin sich nur die 6-Brom-3-nitro-phthalsäure löst (GUARESCHI, *A.* **222**, 274, 277). — $Na_2C_8H_2O_6NBr$ (bei 120°). Gelbes Krystallpulver (aus Wasser durch Alkohol). Sehr wenig löslich in Alkohol.

3.5-Dinitro-phthalsäure $C_8H_4O_8N_2 = HO_2C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure (S. 474) mit verd. Salpetersäure auf 170° (RACINE, *A.* **239**, 77). Neben geringen Mengen 3-Nitro-phthalsäure, 3.5-Dinitro-benzoesäure und Pikrinsäure beim Erhitzen von 1.8-Dinitro-naphthalin mit verd. Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 150°; man verdunstet den Röhreninhalt, löst den Rückstand in Wasser und fällt ihn bei Siedetemperatur fraktioniert mit Barytwasser; die ersten Fällungen enthalten die 3.5-Dinitro-phthalsäure. Man zerlegt die Niederschläge mit Salzsäure, schüttelt mit Äther aus und dunstet die äther. Lösung ein (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **202**, 225). Beim Erhitzen von 1.3.6.8-Tetranitro-naphthalin (Bd. V, S. 564) mit verd. Salpetersäure (WILL, *B.* **28**, 375). Beim Erhitzen von 4.5.7- oder 4.6.8-Trinitro-1-methoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 620) mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 160° (WILL, *B.* **28**, 373). Beim Erhitzen von 2.4.5.7-Tetranitro-naphthol-(1) mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 100° (MERZ, WEITH, *B.* **15**, 2726). — Prismen (aus Äther durch Ligroin). F: 226° (B., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in CS_2, Ligroin und Benzol (B., K.). — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 3.5-Diamino-benzoesäure (M., WEI.). — $CaC_8H_2O_8N_2$. In Wasser sehr schwer löslich (B., K.). — $BaC_8H_2O_8N_2$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure (B., K.).

Monoäthylester $C_{10}H_8O_8N_2 = HO_2C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln einer alkoh. Lösung von 3.5-Dinitro-phthalsäure mit Chlorwasserstoff (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **202**, 227). — Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 186—187° (B., K.; WILL, *B.* **28**, 370). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform (B., K.).

3.6-Dinitro-phthalsäure $C_8H_4O_8N_2 = HO_2C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1.2.5.8- und 1.3.5.8-Tetranitro-naphthalin und anderen Produkten beim Erwärmen von 1.5-Dinitronaphthalin mit 10 Tln. eines Gemisches gleicher Mengen von Salpetersäure (D: 1,45—1,52) und rauchender Schwefelsäure (D: 1,88) (WILL, *B.* **28**, 369). Bei der Oxydation von 1.2.5.8-

Tetranitro-naphthalin mit Natriumperoxyd (WILL, *B.* **28**, 375). Bei der Oxydation von 1.3.5.8-Tetranitro-naphthalin mit Na_2O_2 in siedendem Wasser oder mit Salpetersäure (D: 1,18) im geschlossenen Rohr bei 150° (WILL, *B.* **28**, 373). Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 4-Brom-1.3.5.8-tetranitro-naphthalin im geschlossenen Rohr mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 165° (MERZ, WEITH, *B.* **15**, 2725). Bei der Oxydation von 2.5.8-Trinitro-1-methoxy- oder 1.5.8-Trinitro-2-methoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 664) mit verd. Salpetersäure (WILL, *B.* **28**, 375). — Nadeln (aus Äther durch Ligroin). F: 200° (M., WEI.), 201—202° (WILL). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M., WEI.). — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 2.5-Diamino-benzoesäure (M., WEI.). — $BaC_8H_2O_8N_2$. *B.* Durch Fällen einer heißen wäßr. Lösung der Säure mit Bariumacetat (M., WEI.). Nadeln.

Derivate von Schwefelanalogen der Phthalsäure.

Bis-[α-imino-2-carboxy-benzyl]-sulfid, **α.α'-Diimino-2.2'-dicarboxy-dibenzyl-sulfid** $C_{16}H_{12}O_4N_2S = [HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)]_2S$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Sättigen einer Lösung von o-Cyan-benzoesäure in alkoh. Ammoniak mit H_2S (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **11**, 99). — $(NH_4)_2C_{16}H_{10}O_4N_2S$. Krystalle (aus absol. Alkohol durch Äther). F: 145° (Zers.).

Verbindungen vom Typus $C_6H_4(CO\cdot S\cdot R)_2$ bezw. $C_6H_4{<}{C(SR)_2 \atop CO}{>}O$ s. S. 809.

2. ***Benzol-dicarbonsäure-(1.3), m-Phthalsäure, Isophthalsäure*** $C_8H_6O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

B. Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von m-Dibrom-benzol mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam, neben m-Brom-benzoesäureester; man verseift mit alkoh. Kalilauge (WURSTER, *B.* **6**, 1486; *A.* **176**, 149). Das Dinitril entsteht bei der Destillation von m-chlor-benzolsulfonsaurem Kalium mit KCN (V. MEYER, STÜBER, *A.* **165**, 166), von m-brom-benzolsulfonsaurem Kalium mit entwässertem Kaliumferrocyanid (LIMPRICHT, *A.* **180**, 92), von m-benzoldisulfonsaurem Kalium mit KCN (BARTH, SENHOFER, *A.* **174**, 236; *B.* **8**, 1481; V. ME., MICHLER, *B.* **8**, 673; NOELTING, *B.* **8**, 1112; KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 135, 139; *B.* **9**, 584), bei der Umlagerung von m-Phenylendicarbylamin $C_6H_4(NC)_2$ (Syst. No. 1758) durch Erhitzen (KAUFLER, *B.* **34**, 1579); das Dinitril wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° (L., *A.* **180**, 92) oder durch Kochen mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge (B., S., *B.* **8**, 1481) in die Säure übergeführt. — Isophthalsäure bezw. ihre Salze entstehen: Bei starkem Erhitzen von Natriumbenzoat, neben Terephthalsäure (CONRAD, *B.* **6**, 1395). Neben geringen Mengen Terephthalsäure beim Schmelzen von Kaliumbenzoat mit 2 Tln. Natriumformiat (v. RICHTER, *B.* **6**, 877). Beim Schmelzen von gleichen Teilen m-brom-benzoesaurem Kalium und Natriumformiat (ADOR, V. MEYER, *A.* **159**, 16; *B.* **4**, 260). Beim Schmelzen gleicher Teile des Kaliumsalzes der Benzol-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(3) und Natriumformiat (V. MEYER, *A.* **156**, 275; *B.* **3**, 114; **6**, 1146). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Benzol-carbonsäure-(1)-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1585) mit Kaliumformiat (B., S., *A.* **159**, 228). Das Mononitril entsteht aus m-Amino-benzoesäure durch Diazotierung in Gegenwart von Salzsäure und Eingießen der Diazoniumsalzlösung in eine heiße wäßr. Lösung von Kaliumcuprocyanid; man verseift durch Kochen mit Natronlauge (SANDMEYER, *B.* **18**, 1496, 1498). Isophthalsäure entsteht bei der Oxydation von m-Xylol mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (FITTIG, VELGUTH, *A.* **148**, 11; F., *A.* **153**, 269; F., BIEBER, *A.* **156**, 235). Beim Kochen von m-Xylol mit alkal. Permanganatlösung (SEIDEL, Dissertation [Heidelberg 1894], S. 23; HUISINGA, *R.* **27**, 264). Bei der Oxydation von m-Xylylendibromid mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung (COLSON, *A. ch.* [6] **6**, 111). Bei der Oxydation von Isophthal-dialdehyd (Bd. VII, S. 675) mit Kaliumpermanganat (V. MEYER, *B.* **20**, 2005). Aus m-Toluylsäure bei der Oxydation mit Chromsäure (AHRENS, *Z.* **1869**, 106), mit Chromsäuregemisch (WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 721), bei halbstündigem Verschmelzen mit Ätzkali und Bleidioxyd bei 220° (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 799). Beim Erhitzen von Bis-[3-cyan-benzyl]-sulfid (Syst. No. 1072) mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 150° (EHRLICH, *B.* **34**, 3373). Neben geringen Mengen Benzoesäure und m-Toluylsäure durch Verschmelzen von 1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) mit KOH + PbO_2 bei 250—260° (GR., KR., *B.* **39**, 2509). Isophthalsäure entsteht ferner neben Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) bei der Oxydation von 2-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (KRINOS, *B.* **10**, 1494). Bei anhaltendem Kochen von m-Cymol mit Chromsäuregemisch (KELBE, *A.* **210**, 19). Beim Erhitzen von Diphenyl-dicarbonsäure-(2.3') mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (FITTIG, LIEPMANN, *B.* **12**, 163; *A.* **200**, 11). Neben Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) und anderen Produkten bei der Oxydation von Kolophonium mit verd. Salpetersäure (SCHREDER, *A.* **172**, 94).

Darst. Man erhitzt 20 g m-Xylol mit 2 Liter Wasser auf 95°, setzt allmählich 119,2 g Kaliumpermanganat hinzu und erhitzt das Gemisch durch 17—19 Stdn. bis zur vollständigen Entfärbung (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1798). — Man behandelt 1 Mol.-Gew. m-Xylol bei 125° mit 2 Mol.-Gew. Brom und kocht das entstandene rohe m-Xylylendibromid mit überschüssigem alkoh. Kali; den so gebildeten m-Xylylenglykol-diäthyläther (Bd. VI, S. 914) oxydiert man mit Chromsäuregemisch in der Kälte; man löst die ausgeschiedene Isophthalsäure in Sodalösung und fällt die Säure aus der filtrierten Lösung durch Schwefelsäure (KIPPING, *B.* **21**, 46; *Soc.* **53**, 46). Man erwärmt rohes m-Xylylendibromid (bereitet aus 106 g m-Xylol) mit einer Lösung von 250 g Kaliumacetat in 750 g Alkohol im Wasserbade, saugt vom ausgeschiedenen KBr ab, destilliert vom Filtrat den Alkohol ab, übergießt das zurückbleibende m-Xylylenglykol-diacetat mit einer Lösung von 100 g NaOH in 1,5 Liter Wasser und erhitzt mit einer Lösung von 500 g $KMnO_4$ in 5 Liter heißem Wasser bis zur dauernden Rotfärbung; nach Entfärbung der Flüssigkeit mit Disulfitlösung filtriert man von ausgeschiedenem MnO_2 ab, fällt mit Schwefelsäure die rohe Isophthalsäure und unterwirft sie, da sie noch Toluylsäure enthält, einer nochmaligen Oxydation mit ca. 100 g $KMnO_4$; zur Trennung von etwa beigemischter Terephthalsäure führt man die rohe Säure mit Bariumcarbonat in das Bariumsalz über, filtriert, dampft das Filtrat ein und zieht das pulverisierte Salz mit kaltem Wasser aus, wobei terephthalsaures Barium ungelöst bleibt; aus der Lösung ihres Bariumsalzes wird Isophthalsäure durch Salzsäure gefällt (BAEYER, VILLIGER, *A.* **276**, 256).

Physikalische Eigenschaften. Nadeln (aus siedendem Wasser oder Alkohol). F: 345° bis 347° (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2509), 348,5° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1798). Sublimiert unzersetzt schon unterhalb des Schmelzpunktes (FITTIG, VELGUTH, *A.* **148**, 12; V. MEYER, *A.* **156**, 276) in glänzenden Prismen (WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 721). 1 Tl. Säure löst sich in 460 Tln. siedendem Wasser und in 7800 Tln. Wasser bei 25° (STORRS, FITTIG, *A.* **153**, 284). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (FI., V.; V. M.; UL., UZ.), löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroin (UL., UZ.). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 287. Absorptionsspektrum: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 264; *C.* **1904** II, 935; HARTLEY, HEDLEY, *Soc.* **91**, 317. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 769,1 Cal., bei konstantem Druck: 768,8 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 138). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2,87 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 376), bei 0°: $2,02 \times 10^{-4}$ (KORTRIGHT, *Am.* **18**, 369). Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante durch Ermittelung des Grades der Farbveränderung von Dimethylaminoazobenzol-Lösung vgl.: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 105. Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $2,7 \times 10^{-5}$ (durch Verteilung bestimmt), $2,4 \times 10^{-5}$ (durch Leitfähigkeit bestimmt) (CHANDLER, *Am. Soc.* **30**, 713), bei 100°: $1,0 \times 10^{-5}$ (durch Rohrzuckerinversion bestimmt) (NOYES, *Ph. Ch.* **11**, 499; vgl. TREVOR, *Ph. Ch.* **10**, 342). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: COLSON, *A. ch.* [6] **8**, 285. Isophthalsäure bildet im Gegensatz zu Phthalsäure kein Anilinsalz (MICHAEL, PALMER, *B.* **19**, 1376; GRAEBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1992).

Chemisches und biochemisches Verhalten. Isophthalsäure bildet beim Erhitzen kein inneres Anhydrid (V. MEYER, *A.* **156**, 269). Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in eine hochmolekulare Verbindung $(C_8H_4O_3)_x$ über, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Sodalösung unlöslich ist und mit Natronlauge Isophthalsäure zurückbildet (BUCHER, *Am. Soc.* **30**, 1263; BU., SLADE, *Am. Soc.* **31**, 1319). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure m-Xylylenglykol (Bd. VI, S. 914) neben einer hydrierten Isophthalsäure (METTLER, *B.* **39**, 2940). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung im CO_2-Strom bei 45° Δ^1- und cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 301). Bei der Chlorierung von Isophthalsäure in rauchender Schwefelsäure entsteht neben viel Hexachlorbenzol Tetrachlorisophthalsäure (RUPP, *B.* **29**, 1632). Bei der Einw. von Brom in rauchender Schwefelsäure wird Tetrabromisophthalsäure gebildet (RUPP). Mit Jod in rauchender Schwefelsäure entsteht neben Hexajodbenzol Tetrajodisophthalsäure (RUPP). Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade entsteht 5-Nitro-isophthalsäure neben geringen Mengen 4-Nitroisophthalsäure (HUISINGA, *R.* **27**, 265, 274; vgl. STORRS, FITTIG, *A.* **153**, 285; BEYER, *J. pr.* [2] **22**, 352; **25**, 470; CLAUS, WYNDHAM, *J. pr.* [2] **38**, 313). Die Nitrierung mit höchst konz. Salpetersäure bei 30° liefert 96,9% 5-Nitro-isophthalsäure und 3,1% 4-Nitro-isophthalsäure (HUISINGA, *R.* **27**, 281). Bei 6-stdg. Erhitzen mit der 5-fachen Menge rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 150—180° wird x.x-Dinitro-isophthalsäure (S. 840) gebildet (CLAUS, WYNDHAM). Bei gelindem Erhitzen mit Schwefelsäureanhydrid (HEINE, *B.* **13**, 493) oder bei 6-stdg. Erhitzen mit stark rauchender Schwefelsäure auf 200° (LÖNNIES, *B.* **13**, 704) entsteht Isophthalsäure-sulfonsäure-(5). Bei der Einw. von $SOCl_2$ wird Isophthalsäure-dichlorid (S. 834) erhalten (H. MEYER, *M.* **22**, 436). Isophthalsäure-dichlorid entsteht auch beim Erhitzen mit PCl_5 (SCHREDER, *B.* **7**, 708) im geschlossenen Rohr auf 200° (MÜNCHMEYER, *B.* **19**, 1849). Bei 1-tägigem Erhitzen mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 100° wird in geringer Menge Isophthalsäure-dihydrazid gebildet (DAVIDIS, *J. pr.*

[2] **54**, 75). Isophthalsaures Silber gibt mit Methyljodid Isophthalsäure-dimethylester (ADOR, V. MEYER, *A.* **159**, 18; *B.* **4**, 262; BAEYER, *A.* **166**, 339, 340). Der Dimethylester entsteht auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure (WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 722) oder bei der Einw. von Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (H. MEYER, *M.* **25**, 1204). Isophthalsäure wird nach Verfütterung an den Hund im Harn größtenteils unverändert ausgeschieden (PORCHER, *Bio. Z.* **14**, 355, 360).

Salze. $K_2C_8H_4O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (FITTIG, VELGUTH, *A.* **148**, 15). — $Ag_2C_8H_4O_4$. Amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem und in heißem Wasser. Bläht sich beim Erhitzen wurmförmig auf (FI., V.; KELBE, *A.* **210**, 20). — $CaC_8H_4O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). In heißem Wasser nur wenig löslicher als in kaltem; eine heiß gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab (FI., V.). — $CaC_8H_4O_4 + 3 H_2O$. Prismen. Löslich in 70 Tln. Wasser; gibt zwischen 70° und 130° 2 Mol. Wasser ab, welche beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen werden; erhitzt man auf 170°, so entsteht ein wasserfreies Salz, welches nur 2 Mol. Wasser wieder aufnimmt (SALZER, *B.* **30**, 1498). — $BaC_8H_4O_4 + 6 H_2O$. Glänzende Prismen (aus Wasser). Triklin pinakoidal (HEINTZE, *J.* **1885**, 1502; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 730). Verwittert schnell über Schwefelsäure, langsam an der Luft (RAHNENFÜHRER, *A.* **266**, 30; vgl. FITTIG, VELGUTH, *A.* **148**, 13; V. MEYER, *A.* **156**, 276; BARTH, SENHOFER, *A.* **174**, 238; WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 721; KELBE, *A.* **210**, 20). Sehr leicht löslich in Wasser (FI., V.).

Funktionelle Derivate der Isophthalsäure.

Isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Isophthalsäure (WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 722). Aus Isophthalsäure, Methylalkohol und überschüssiger konz. Schwefelsäure (H. MEYER, *M.* **25**, 1204). Aus dem Silbersalz der Isophthalsäure und CH_3I (ADOR, V. MEYER, *A.* **159**, 18; *B.* **4**, 262; BAEYER, *A.* **166**, 340). Aus Isophthalsäure-dichlorid und überschüssigem Methylalkohol (BAEYER, VILLIGER, *A.* **276**, 258). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 67—68° (BAEYER, *B.* **31**, 1404). Destilliert unzersetzt (B., *A.* **166**, 340). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1111,4 Cal., bei konstantem Druck: 1111,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 348). — Die partielle Verseifung liefert einen bei ca. 126° schmelzenden sauren Ester (H. M., *M.* **22**, 437). Geschwindigkeit der Verseifung mit methylalkoholischem Kali: KAUFLER, THIEN, *B.* **40**, 3260.

Isophthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoh. Lösung der Isophthalsäure (STORRS, FITTIG, *A.* **153**, 284). Beim Kochen von Isophthalsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **69**, 1177). — Flüssig; erstarrt bei 0° krystallinisch. F: 11,5° (P.). Kp: 285° (ST., F.); Kp_{760}: 302° (korr.) (P., *Soc.* **69**, 1178, 1251). D_4^4: 1,1389, D_{15}^{15}: 1,1289, D_{25}^{25}: 1,1225 (P., *Soc.* **69**, 1178). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1238.

Isophthalsäure-diphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Isophthalsäure-dichlorid mit Phenol (SCHREDER, *B.* **7**, 708). — Nadeln. F: 120°. In Alkohol schwer löslich. — Liefert mit alkoh. Kaliumhydrosulfid Phenol und ein in gelben Nadeln krystallisierendes Kaliumsalz der Dithioisophthalsäure (?).

Isophthalsäure-dichlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$. *B.* Aus Isophthalsäure und PCl_5 (SCHREDER, *B.* **7**, 708) im geschlossenen Rohr bei 200° (MÜNCHMEYER, *B.* **19**, 1849). Durch Einw. von $SOCl_2$ auf Isophthalsäure (H. MEYER, *M.* **22**, 436). — Strahlig-krystallinische Masse. F: 41° (SCH.), 40° (H. M.). Kp: 276° (SCH.). — Beim Eintragen von Isophthalsäure-dichlorid in wäßr. Ammoniak wird Isophthalsäure-diamid gebildet (BEYER, *J. pr.* [2] **22**, 352). Mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung entsteht Isophthaldihydroxamsäure (LOSSEN, *A.* **281**, 177), mit Hydrazinhydrat in Äther Isophthalsäure-dihydrazid (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 75). Isophthalsäure-dichlorid liefert mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ Isophthalophenon (Bd. VII, S. 829) und das Chlorid der m-Benzoyl-benzoesäure, welches durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge in m-Benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1299) übergeführt wird (ADOR, *B.* **13**, 320). Isophthalsäure-dichlorid liefert mit überschüssigem Methylalkohol Isophthalsäuredimethylester (BAEYER, VILLIGER, *A.* **276**, 258), mit Phenol den Diphenylester (SCHREDER, *B.* **7**, 708). Mit Natriumcyanessigsäureäthylester in absol. Äther erhält man Isophthalyl-bis-cyanessigsäureäthylester (Syst. No. 1392) (SACHER, *Bl.* [3] **11**, 1097). Mit Aminoacetal in Äther entsteht Isophthalyl-bis-aminoacetal (S. 835), mit Glycin und verd. Natronlauge Isophthalyl-bis-aminoessigsäure (S. 835) (ALEXANDER, *B.* **27**, 3105).

Isophthalsäure-diamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von Isophthalsäure-dichlorid in wäßr. Ammoniak (BEYER, *J. pr.* [2] **22**, 352). Beim Erhitzen von

salzsaurem Isophthalsäure-bis-iminoäthyläther (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1431). — Glänzende Blättchen, die oberhalb 270° schmelzen (L.). Schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol (B.; L.), fast gar nicht in anderen Lösungsmitteln (B.). — Beim Erhitzen mit P_2O_5 wird Isophthalsäure-dinitril gebildet (B.).

Isophthalsäure-bis-acetalylamid, Isophthalyl-bis-aminoacetal $C_{20}H_{32}O_6N_2 = C_6H_4[CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Isophthalsäure-dichlorid und 4 Mol.-Gew. Aminoacetal in Äther (ALEXANDER, *B.* **27**, 3105). — Schmilzt gegen 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Ligroin.

Isophthalyl-bis-aminoessigsäure, Isophthalyldiglycin $C_{12}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Glycin, Isophthalsäure-dichlorid und verd. Natronlauge (ALEXANDER, *B.* **27**, 3105). — Würfel (aus Wasser). Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung. Äußerst schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

Isophthalsäure-bis-iminomethyläther $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4[C(:NH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Isophthalsäure-dinitril in 6 Tln. absolutem Essigester und 2 Mol.-Gew. Methylalkohol; nach 2-tägigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgehoben, dann mit Äther übergossen und durch Alkalilauge zerlegt (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1432; PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 78). — Nadeln. F: 59—62°. — Das salzsaure Salz zerfällt in wäßr. Lösung in NH_4Cl und Isophthalsäure-dimethylester (L.).

Isophthalsäure-bis-iminoäthyläther $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4[C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Isophthalsäure-dinitril in absol. Essigester und 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff; man zersetzt das Hydrochlorid durch Schütteln mit Alkalilauge (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1431; PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 77). — Nadeln (aus Äther). F: 66°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser. — Zerfällt bei 120° in Äthylalkohol und Isophthalonitril. Das salzsaure Salz zerfällt in der Hitze glatt in C_2H_5Cl und Isophthalsäure-diamid. Das salzsaure Salz wird durch Wasser in NH_4Cl und Isophthalsäure-diäthylester zerlegt; mit alkoh. Ammoniak liefert es das Hydrochlorid des Isophthalsäure-diamidins (S. 836). — $C_{12}H_{16}O_2N_2 + 2\,HCl$. Nadeln (aus absol. Essigester). Erweicht bei etwa 255°, schmilzt aber völlig erst oberhalb 270°. Leicht löslich in Wasser.

Bis-[α-imino-3-carboxy-benzyl]-äther, 3.3'-Dicarboxy-benzimidsäureanhydrid $C_{16}H_{12}O_5N_2 = [HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)]_2O$. *B.* Man trägt m-Cyan-benzoesäure und Benzol in rauchende Schwefelsäure ein, läßt 24 Stdn. stehen und fällt dann mit Wasser (BRÖMME, *B.* **20**, 530). — Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. — $Ag_4C_{16}H_8O_5N_2$. Niederschlag.

Isophthalsäure-mononitril, 3-Cyan-benzoesäure, m-Cyan-benzoesäure $C_8H_5O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Ammoniumpersulfatlösung auf m-Tolunitril, neben großen Mengen einer hochmolekularen Verbindung (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3225). Durch Diazotierung von m-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Salzsäure und Eingießen der Diazoniumsalzlösung in eine heiße wäßr. Lösung von Kaliumcuprocyanid (SANDMEYER, *B.* **18**, 1496, 1498). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 217° (S.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,99\times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 258). — Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (BRÖMME, *B.* **20**, 527). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge leicht in NH_3 und Isophthalsäure (S.). Das Calciumsalz liefert bei der trocknen Destillation Benzonitril und Isophthalsäure-dinitril (B., *B.* **20**, 521). Beim Glühen des Calciumsalzes mit Kalk entsteht nur Benzonitril (B., *B.* **20**, 527). Versetzt man eine Lösung von m-Cyan-benzoesäure in rauchender Schwefelsäure nach einiger Zeit mit Wasser, so wird Bis-[α-imino-3-carboxy-benzyl]-äther $[HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)]_2O$ (s. o.) gefällt (B., *B.* **20**, 530). Mit Schwefelammonium entsteht Bis-[α-imino-3-carboxy-benzyl]-sulfid $[HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)]_2S$ (S. 841) (B., *B.* **20**, 528). Mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin wird Isophthalsäure-mono-amidoxim (S. 837) gebildet (B., *B.* **20**, 528). — $AgC_8H_4O_2N$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (B., *B.* **20**, 525). — $Ca(C_8H_4O_2N)_2 + 3\,H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (B.). — $Ba(C_8H_4O_2N)_2 + 3^1/_2\,H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (B.). — $Zn(C_8H_4O_2N)_2$ (bei 100°). Niederschlag (B.).

Isophthalsäure-methylester-nitril, 3-Cyan-benzoesäure-methylester $C_9H_7O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Cyan-benzoesäure mit Methyljodid (BRÖMME, *B.* **20**, 526). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2, sehr wenig in Wasser.

Isophthalsäure-äthylester-nitril, 3-Cyan-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_9O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Cyan-benzoesäure mit Äthyljodid (BRÖMME, *B.* **20**, 526). Aus 3-Amino-benzoesäure-äthylester (Syst. No. 1905) nach der SANDMEYERschen

Methode (G. Müller, *B.* **19**, 1494). — Verfilzte Nadeln. F: 48° (G. M.), 56° (B.). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (G. M.; B.). — Liefert mit Hydroxylamin Isophthalsäure-äthylester-amidoxim (G. M.).

Isophthalsäure-amid-nitril, 3-Cyan-benzamid $C_8H_6ON_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Methylesters oder Äthylesters der 3-Cyan-benzoesäure mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (Brömme, *B.* **20**, 526). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Isophthalsäure-dinitril, Isophthalonitril, 1.3-Dicyan-benzol $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf m-Cyan-benzaldoxim (Syst. No. 1289) (Reinglass, *B.* **24**, 2422). Beim Erhitzen von Isophthalsäure-diamid mit P_2O_5 (Beyer, *J. pr.* [2] **22**, 352). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Dithioisophthalsäure-diamid (S. 841) mit wäßr. Bleiacetatlösung (Luckenbach, *B.* **17**, 1430). Aus 3-Amino-benzonitril (Syst. No. 1905) nach der Sandmeyerschen Methode (Bogert, Beans, *Am. Soc.* **26**, 471). Weitere Bildungsweisen s. bei Isophthalsäure. — Nadeln (aus Essigester durch Gasolin). F: 161,5—162° (korr.) (Bogert, Beans). Die sublimierte Substanz schmilzt bei 160—161° (Barth, Senhofer, *B.* **8**, 1481). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, in heißem absol. Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Essigester und Äther, ziemlich in heißem CCl_4 und Wasser, unlöslich in Gasolin und Petroläther (Bogert, Beans). — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° (Limpricht, *A.* **180**, 92) oder durch Kochen mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge (Barth, Sen., *B.* **8**, 1481; Körner, Monselise, *G.* **6**, 139) zu Isophthalsäure verseift. Geschwindigkeit der Verseifung mit amylalkoholischem Kali: Kaufler, Thien, *B.* **40**, 3258. Isophthalonitril bildet in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit H_2S Dithioisophthalsäure-diamid (Luckenbach, *B.* **17**, 1429). Gibt in alkoh. Lösung mit Hydroxylamin bei 90° Isophthalsäure-bis-amidoxim (Goldberg, *B.* **22**, 2976). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Methylalkohol bezw. Äthylalkohol versetzte Lösung von Isophthalonitril in absol. Essigester entsteht das Hydrochlorid des Isophthalsäure-bis-iminomethyläthers bezw. -äthyläthers (Lu., *B.* **17**, 1431). Beim Sättigen einer Lösung von Isophthalonitril und Äthylmercaptan in Essigester mit Chlorwasserstoff wird das Hydrochlorid des Dithioisophthalsäure-bis-iminoäthyläthers gebildet (Lu., *B.* **17**, 1435).

Isophthalsäure-diamidin $C_8H_{10}N_4 = C_6H_4[C:(NH)\cdot NH_2]_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Eintragen von salzsaurem Isophthalsäure-bis-iminoäthyläther (S. 835) in die 10-fache Menge konz. alkoh. Ammoniaks; das freie Amidin scheidet sich auf Zusatz von konz. Natronlauge zur konz. wäßr. Lösung des salzsauren Salzes ab (Luckenbach, *B.* **17**, 1432; Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 193). — Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Wasser und Alkohol, doch zersetzen sich diese Lösungen bald unter Entwicklung von NH_3 (L.; P.). — Beim Kochen des salzsauren Salzes mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht eine Verbindung

$$H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C\begin{matrix}\diagup N - C(-C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2) \diagdown \\ \diagdown N = C(-CH_3) \diagup\end{matrix}N$$

(?) (Syst. No. 3926) (P.; vgl. L.). — $C_8H_{10}N_4 + 2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol (L.; P.). — $C_8H_{10}N_4 + H_2SO_4$. Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (L.; P.). — $C_8H_{10}N_4 + 2HNO_2$. Nadeln (Grabowski, *A.* **265**, 168). — $C_8H_{10}N_4 + 2HNO_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (L.; P.). — $C_8H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rote glänzende Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (L.; P.). — $Ag_2C_8H_8N_4$. *B.* Durch Fällen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. salpetersaurem Isophthalsäure-diamidin und 2 Mol.-Gew. $AgNO_3$ mit 3 Mol.-Gew. KOH (L.; P.). Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Isophthalsäure-bis-hydroxylamid, Isophthaldihydroxamsäure $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot OH)_2$ bezw. $C_6H_4[C(OH):N\cdot OH]_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von geschmolzenem Isophthalsäure-dichlorid in eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in Sodalösung; das ausgeschiedene Produkt wird in Soda gelöst und durch CO_2 die Isophthaldihydroxamsäure ausgefällt (Lossen, *A.* **281**, 177). — Warzen (aus Wasser). Schmilzt bei 192° unter Zersetzung. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther, leicht löslich in heißem Wasser.

Dibenzoat $C_{22}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_4[C(OH):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Isophthaldihydroxamsäure und 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 115° (Lossen, *A.* **281**, 227). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Alkohol. — Wird durch Erwärmen mit Barytwasser in Benzoesäure und Isophthaldihydroxamsäure zerlegt. Das Kaliumsalz scheidet beim Kochen mit Wasser m-Phenylenharnstoff $\left(C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}CO\right)_x$ (Syst. No. 3567) aus. — $K_2C_{22}H_{14}O_6N_2$.

Isophthalsäure-mono-amidoxim, Benzenylamidoxim-m-carbonsäure $C_8H_8O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bzw. $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. m-Cyan-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, 1 Mol.-Gew. Na_2CO_3 und wäßr. Alkohol auf 80—100° (G. MÜLLER, *B.* **19**, 1495; BRÖMME, *B.* **20**, 528). — Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 198° (teilweise Zersetzung) (B.), 200° (G. M.). Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig löslich in Äther, löslich in heißem Wasser und Alkohol (G. M.).

Isophthalsäure-äthylester-amidoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. m-Cyan-benzoesäure-äthylester mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2CO_3 in wäßr. Alkohol bei 80—100° (G. MÜLLER, *B.* **19**, 1495). — Nadeln (aus Wasser). F: 118°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und $CHCl_3$.

Isophthalsäure-bis-amidoxim $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_4[C(:NH) \cdot NH \cdot OH]_2$ bezw. $C_6H_4[C(NH_2):N \cdot OH]_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Isophthalsäure-dinitril mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin im verschlossenen Gefäß auf 90° (GOLDBERG, *B.* **22**, 2976). — Krystallisiert aus Alkohol in Prismen, die Krystallwasser enthalten und rasch verwittern. Schmilzt unter Zersetzung bei 193°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther.

Isophthalsäure-dihydrazid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erwärmen einer absol.-alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Isophthalsäureester mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 74). Aus Isophthalylchlorid und Hydrazinhydrat in äther. Lösung (D.). In geringer Menge beim Erhitzen von Isophthalsäure mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 100° (D.). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in warmem Wasser, verd. Alkohol, Eisessig, verd. Säuren und Alkalien, unlöslich in Äther und Benzol. — Reduziert FEHLINGsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Platinchlorid schon in der Kälte. Salpetrige Säure erzeugt Isophthalsäure-diazid (s. u.). Durch Erhitzen mit Aceton auf 100° entsteht Isophthalsäure-bis-isopropylidenhydrazid (s. u.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + 2\,HCl$. Blättchen (aus 60%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_8H_{10}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Lehmfarbiges, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Isophthalsäure-bis-isopropylidenhydrazid $C_{14}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isophthalsäure-dihydrazid mit überschüssigem Aceton im Wasserbade (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 76). — Nadeln (aus Alkohol). F: 243—244°. Leicht löslich in absol. Alkohol und Äther.

Isophthalsäure-bis-benzalhydrazid $C_{22}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Isophthalsäure-dihydrazid mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 76). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 241°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Bis-[acetessigsäure-äthylester]-derivat des Isophthalsäure-dihydrazids $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isophthalsäure-dihydrazid mit überschüssigem Acetessigester (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 77). — Körnige Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt schon mit Wasser in Isophthalsäure-dihydrazid und Acetessigester.

Isophthalsäure-diazid $C_8H_4O_2N_6 = C_6H_4(CO \cdot N_3)_2$. *B* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in die Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Isophthalsäure-dihydrazid (s. o.) in Wasser unter Kühlung (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 77). — Prismen (aus Aceton). F: 56° (D.). Leicht löslich in Äther und Aceton (D.). Ziemlich explosiv (D.). Bildet beim Kochen mit Wasser m-Phenylenharnstoff $\left(C_6H_4<{NH \atop NH}>CO\right)_x$ (Syst. No. 3567) (D.). Wird beim Kochen mit Brom + Chloroform nicht verändert (D.). Liefert beim Erhitzen mit Benzol m-Phenylendiisocyanat (STOERMER, *B.* **42**, 3133). Beim Erwärmen mit absol. Alkohol entsteht m-Phenylendiurethan $C_6H_4(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1762) (D.).

Substitutionsprodukte der Isophthalsäure.

4-Chlor-isophthalsäure $C_8H_5O_4Cl = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 373) mit $KMnO_4$ in Wasser bei Gegenwart von $MgSO_4$ (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1799). — Nadeln (aus Wasser). F: 294,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform.

5-Chlor-isophthalsäure $C_8H_5O_4Cl = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Neben wenig 5-Oxy-isophthalsäure (Syst. No. 1140) bei der Oxydation von 5-Chlor-m-toluylsäure (S. 479) mit $KMnO_4$ in verd. Kalilauge (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2045). — *Darst.* Man versetzt eine stark abgekühlte wäßr. Lösung von salzsaurer 5-Amino-isophthalsäure (Syst. No. 1908) mit der berechneten Menge Kaliumnitrit, löst das nach einiger Zeit ausgeschiedene Diazoniumsalz in abgekühlter, rauchender Salzsäure und erhitzt zum Kochen; nachdem der größte Teil der Salzsäure abgedampft ist, verdünnt man mit Wasser, filtriert die ausgeschiedene Krystallmasse ab und krystallisiert sie aus heißem Wasser um; die so erhaltene rohe 5-Chlor-isophthalsäure befreit man von einem Gehalte an 5-Oxy-isophthalsäure durch Kochen mit Kalk, wobei letztere Säure als basisches Kalksalz ausfällt, scheidet aus dem Filtrat den überschüssigen Kalk durch Einleiten von CO_2 und Erhitzen zum Sieden aus und dampft die filtrierte Flüssigkeit ein; durch Zersetzen des Kalksalzes mit Salzsäure erhält man 5-Chlor-isophthalsäure (BEYER, *J. pr.* [2] **25**, 506). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch $^1/_2$ Mol. H_2O enthalten; verliert das Wasser leicht bei 120° (B.). F: 278° (B.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 3450 Tln. Wasser (B.). — $K_2C_8H_3O_4Cl$ (bei 140°). Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — Kupfersalz. Blaue Krystalle. Unlöslich in Wasser (B.). — $Ag_2C_8H_3O_4Cl$. Nadeln (aus Wasser) (B.). — $MgC_8H_3O_4Cl + 7H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln oder rechtwinklige Tafeln (B.). — $CaC_8H_3O_4Cl + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Prismen. 1 Tl. löst sich bei 15° in 28,2 Tln. Wasser (B.). — $SrC_8H_3O_4Cl + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. 1 Tl. löst sich bei 15° in 108 Tln. Wasser (B.). — $BaC_8H_3O_4Cl + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. 1 Tl. löst sich bei 15° in 71 Tln. Wasser (B.). — $CdC_8H_3O_4Cl$ (bei 150°). Nadeln. 1 Tl. löst sich bei 15° in 330 Tln. Wasser (B.).

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-isophthalsäure und Äthylalkohol durch HCl (BEYER, *J. pr.* [2] **25**, 514). — Prismen (aus Alkohol). F: 45°.

4.6-Dichlor-isophthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 4.6-Dichlor-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 373) mit 20 Tln. Salpetersäure (D: 1,18) im geschlossenen Rohr auf 220° (CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] **41**, 558). Aus 4.6-Dichlor-1.3-dimethyl-benzol durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung (C., B.). — Nadeln. F: 280°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — $Ag_2C_8H_2O_4Cl_2$. Niederschlag. — $BaC_8H_2O_4Cl_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

2.4.6- oder 4.5.6-Trichlor-isophthalsäure $C_8H_3O_4Cl_3 = HO_2C \cdot C_6HCl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6- oder 4.5.6-Trichlor-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 373) mit Salpetersäure (D: 1,18) im geschlossenen Rohr auf 220° (CLAUS, BURSTERT, *J. pr.* [2] **41**, 560). Durch Oxydation von 2.4.6- oder 4.5.6-Trichlor-1.3-dimethyl-benzol mit CrO_3 in Eisessiglösung (C., B.). — Nadeln. F: 223°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, ziemlich leicht in heißem Wasser. — $Ag_2C_8HO_4Cl_3$. Käsiger Niederschlag. — $BaC_8HO_4Cl_3 + 5H_2O$. Blättchen.

Tetrachlorisophthalsäure $C_8H_2O_4Cl_4 = HO_2C \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation der 2.4.5.6-Tetrachlor-m-toluylsäure (S. 479) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (RUPP, *B.* **29**, 1632). In geringer Menge neben viel Perchlorbenzol aus Isophthalsäure in rauchender Schwefelsäure und Chlor (R.). — Nadeln. F: 267—269°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol. — $Ag_2C_8O_4Cl_4$.

4-Brom-isophthalsäure $C_8H_5O_4Br = HO_2C \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-Brom-3-methyl-benzoesäure (S. 479) bei der Oxydation von Methyl-[4-brom-3-methyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 307) mit $KMnO_4$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 359). Neben wenig 4-Oxy-isophthalsäure (Syst. No. 1140) beim Kochen von 55 g 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol mit einer Lösung von 190 g $KMnO_4$ in 3 Liter Wasser bis zur Entfärbung; zur Reinigung stellt man den Diäthylester dar (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3777). Durch Diazotierung einer salzsauren Lösung von 4-Brom-3-amino-benzoesäure mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupfercyanür bei Siedehitze und Verseifung der entstandenen 4-Brom-3-cyan-benzoesäure mit Salzsäure (SCH., *B.* **24**, 3780). — Nadeln (aus Alkohol). F: 283° (SCH.), 287° (CL.). — $(NH_4)_2C_8H_3O_4Br$. Monoklin prismatische (FOCK, *B.* **24**, 3780; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 732) Krystalle. — $BaC_8H_3O_4Br$. (Aus Wasser durch Alkohol.) Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH.). — $BaC_8H_3O_4Br + H_2O$ (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (CL.).

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Br = C_6H_3Br(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äthylalkoholische Lösung der Säure (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3779). — Rumartig riechendes Öl. Kp_{365}: 320—325°.

3-Nitril, 4-Brom-3-cyan-benzoesäure $C_8H_4O_2NBr = HO_2C \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* s. o. bei 4-Brom-isophthalsäure. — Sublimiert in Nadeln; F: 186°; löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3781).

4.6-Dibrom-isophthalsäure $C_8H_4O_4Br_2 = HO_2C \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 4.6-Dibrom-m-toluylsäure, gelöst in Natronlauge, mit $KMnO_4$ (ASCHAN, HJELT, *Öf. Fi.* **30**, 56). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt erst bei sehr hoher Temp. unter partieller Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser. — Natriumamalgam spaltet das Brom völlig ab.

x.x-Dibrom-isophthalsäure $C_8H_4O_4Br_2 = HO_2C \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 5-Nitro-isophthalsäure (S. 840) mit Brom im geschlossenen Rohr auf 300° (CLAUS, WYNDHAM, *J. pr.* [2] **38**, 317). — Nadeln. F: 155°. Sublimiert in Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Äther usw. — $Ag_2C_8H_2O_4Br_2$. Voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $CaC_8H_2O_4Br_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Tetrabromisophthalsäure $C_8H_2O_4Br_4 = HO_2C \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.5.6-Tetrabrom-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 375), Salpetersäure und $KMnO_4$ im geschlossenen Rohr (RUPP, *B.* **29**, 1631). Aus Isophthalsäure, Brom und rauchender Schwefelsäure (R.). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 288—292°. Unlöslich in Benzol. — $Ag_2C_8O_4Br_4$.

4-Jod-isophthalsäure $C_8H_5O_4I = HO_2C \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen einer alkal. Lösung von 4-Jod-3-methyl-benzoesäure mit $KMnO_4$ (GRAHL, *B.* **28**, 89). — F: 285—286°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in heißem Wasser. — $Ag_2C_8H_3O_4I$. Amorpher Niederschlag.

4-Jodoso-isophthalsäure $C_8H_5O_5I = HO_2C \cdot C_6H_3(IO) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 4-Jod-isophthalsäure (s. o.) in abgekühlte rauchende Salpetersäure; man fällt mit Eiswasser (GRAHL, *B.* **28**, 89). — Nadeln (aus Wasser). F: 269° (Zers.). — $NaC_8H_4O_5I + H_2O$. Blättchen. — $AgC_8H_4O_5I$. Gelber amorpher Niederschlag.

5-Jod-isophthalsäure $C_8H_5O_4I = HO_2C \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Durch Diazotierung der 5-Amino-isophthalsäure (Syst. No. 1908) in salzsaurer Lösung und Erhitzen der Diazoniumsalzlösung mit wäßr. Kaliumjodidlösung (GRAHL, *B.* **28**, 85). — Nadeln (aus heißem Eisessig durch heißes Wasser). F: 288—289°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in heißem Wasser. — $Ag_2C_8H_3O_4I$. Amorpher Niederschlag.

4.x-Dijod-isophthalsäure $C_8H_4O_4I_2 = HO_2C \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 376) mit rauchender Salpetersäure auf 110—115° (EDINGER, GOLDBERG, *B.* **33**, 2879). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 190°.

Tetrajodisophthalsäure $C_8H_2O_4I_4 = HO_2C \cdot C_6I_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Hexajodbenzol bei der Einw. von Jod auf eine Lösung von Isophthalsäure in rauchender Schwefelsäure (RUPP, *B.* **29**, 1632). — Prismen (aus Essigsäure). F: 308—312° (Zers.). Löslich in Methylalkohol, sehr wenig löslich in Äther und Eisessig. — $Ag_2C_8O_4I_4$.

2-Nitro-isophthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der 2-Nitro-m-toluylsäure (S. 480) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (NOELTING, GACHOT, *B.* **39**, 73). Bei mehrtägigem Erhitzen von vic.-Nitro-m-xylol mit alkal. $KMnO_4$ im Wasserbade (HUISINGA, *R.* **27**, 273). Beim Kochen von 10 g vic.-Nitro-m-xylol mit einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 1 Liter Wasser bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (N., G., *B.* **39**, 73). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 300° (H.); bräunt sich von 287° an, ist bei 300° noch nicht völlig geschmolzen (N., G.). Löslich in Wasser von 25° zu 0,216% (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (N., G.; H.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure 2-Amino-isophthalsäure (Syst. No. 1908) (N., G.). — $BaC_8H_3O_6N$. Sehr leicht löslich in Wasser (N., G.).

Dimethylester $C_{10}H_9O_6N = O_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-isophthalsäure durch Methylalkohol und HCl oder in alkal. Lösung durch Dimethylsulfat (NOELTING, GACHOT, *B.* **39**, 74). — Schuppen (aus Alkohol). F: 129—130°. Wird beim Umkrystallisieren aus Wasser teilweise verseift.

4-Nitro-isophthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des 4-Nitro-1.3-dimethyl-benzols mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (NOYES, *Am.* **10**, 485; HUISINGA, *R.* **27**, 267) oder mit Kaliumferricyanid und Kalilauge (N.). Bei der Oxydation von 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure (S. 481) durch wäßr. Kaliumpermanganatlösung (CLAUS, WYNDHAM, *J. pr.* [2] **38**, 318). In geringer Menge neben 5-Nitro-isophthalsäure beim Erhitzen von Isophthalsäure mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade (H., *R.* **27**, 265, 274; vgl. BEYER, *J. pr.* [2] **22**, 352) oder mit höchstkonzentrierter Salpetersäure (H.). — Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert aus Wasser wasserfrei (H., *R.* **27**, 269), mit 1 oder 3 Mol. H_2O (CL., WY.). F: 245° (Braunfärbung) (H.), 246° (CL., WY.), 258—259° (N.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser (CL., WY.; N.; H.), Alkohol und

Äther (Cl., Wy.; H.). Löst sich in Wasser von 25° zu 0,967% (H.). — Läßt sich durch Reduktion und Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl in 4-Oxy-isophthalsäure überführen (N.). — $K_2C_8H_3O_6N + H_2O$. Krystallkruste. Sehr leicht löslich in Wasser (Cl., Wy.). — $Ag_2C_8H_3O_6N + 7^1/_2 H_2O$. Blättchen (Cl., Wy.). — $MgC_8H_3O_6N + 6 H_2O$. Prismen (Cl., Wy.). — $CaC_8H_3O_6N + ^1/_2 H_2O$. Nadeln (Cl., Wy.). — $BaC_8H_3O_6N + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser) (N.). — $BaC_8H_3O_6N + 4 H_2O$. Nadeln (Cl., Wy.).

5-Nitro-isophthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Nitro-3-methyl-benzoesäure beim Erhitzen von 5-Nitro-1.3-dimethyl-benzol mit konz. Salpetersäure (E. Müller, *B.* **42**, 433 Anm.). Bei der Oxydation von 5-Nitro-1.3-dimethyl-benzol durch Chromsäuregemisch (Wroblewski, *B.* **15**, 1022). Aus Isophthalsäure und rauchender Salpetersäure beim Kochen (Storrs, Fittig, *A.* **153**, 285; Beyer, *J. pr.* [2] **22**, 352; **25**, 470) oder Erhitzen im Wasserbad (Huisinga, *R.* **27**, 265) oder bei Behandlung von Isophthalsäure mit höchstkonzentrierter Salpetersäure bei 30° (H., *R.* **27**, 281), neben geringen Mengen 4-Nitro-isophthalsäure (H., *R.* **27**, 274, 285; vgl. Claus, Wyndham, *J. pr.* [2] **38**, 313). — Farblose Blättchen (aus Wasser oder Alkohol); krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O (H., *R.* **27**, 266), mit $1^1/_2 H_2O$ (B., *J. pr.* [2] **25**, 470); verliert das Krystallwasser bei 110° (H., *R.* **27**, 266). F: 248—249° (geringe Bräunung) (St., F.), 249° (B., *J. pr.* [2] **25**, 470; Cl., Wy.), 255—256° (H., *R.* **27**, 265). Außerordentlich leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser (St., F.) und Äther (H., *R.* **27**, 266). 1 Tl. Säure löst sich bei 15° in 685 Tln., bei 16° in 585 Tln., bei 99° in 1,23 Tln. Wasser (B., *J. pr.* [2] **25**, 471). Die krystallwasserfreie Säure löst sich in Wasser von 25° zu 0,22%, die krystallwasserhaltige zu 0,157% (H., *R.* **27**, 276). — 5-Nitro-isophthalsäure wird durch Zinn + Salzsäure zu 5-Amino-isophthalsäure reduziert (St., F.; B., *J. pr.* [2] **25**, 491). Liefert mit Brom bei 300° x.x-Dibrom-isophthalsäure (Cl., Wy.). — $NH_4C_8H_4O_6N$ (B., *J. pr.* [2] **25**, 476). — $Na_2C_8H_3O_6N + H_2O$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Löst sich bei 15° in 312 Tln. 80%igem Alkohol (B.). — $K_2C_8H_3O_6N + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). 1 Tl. löst sich bei 15° in 134 Tln. 80%igem Alkohol (B.). — $CuC_8H_3O_6N + ^1/_2 CuO$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blauer gelatinöser Niederschlag (B.). — $Ag_2C_8H_3O_6N$. Schwachgelblicher voluminöser Niederschlag. Wenig löslich in Wasser (B.). — $MgC_8H_3O_6N + 5 H_2O$. Glänzende Körner. Verliert über H_2SO_4 $^1/_2$ H_2O, den Rest des Krystallwassers bei 150°; ist in heißem Wasser nicht viel leichter löslich als in kaltem; 1 Tl. löst sich bei 15° in 46,5 Tln. Wasser (B.). — $CaC_8H_3O_6N + 3^1/_2 H_2O$. Warzen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (St., F., *A.* **153**, 287). 1 Tl. löst sich bei 15° in 140 Tln. Wasser (B.). — $SrC_8H_3O_6N + 4^1/_2 H_2O$. Prismen. Färbt sich am Lichte intensiv violettrot; verliert über H_2SO_4 1 H_2O, den Rest des Krystallwassers bei 150°; 1 Tl. löst sich bei 15° in 212 Tln. Wasser (B.). — $BaC_8H_3O_6N + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Färbt sich am Lichte rasch rosenrot (St., F.). Schwer löslich in Wasser (St., F.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 117 Tln. Wasser (B.). — $ZnC_8H_3O_6N + H_2O$. Kleine Körner (aus Wasser). 1 Tl. löst sich bei 15° in 182 Tln. Wasser (B.). — $CdC_8H_3O_6N + 2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. Verliert bei 100° $1^1/_2$ Mol. H_2O, bei 160° alles Krystallwasser; eine konz. heiße wäßr. Lösung erstarrt beim Erkalten zur steifen Gallerte; 1 Tl. löst sich bei 15° in 133 Tln. Wasser (B.). — $PbC_8H_3O_6N + ^1/_4 PbO$ (?). Niederschlag (B.). — $PbC_8H_3O_6N + 3 H_2O$. Prismen (Wroblewski, *B.* **15**, 1023). — $MnC_8H_3O_6N + 5 H_2O$. Prismen. Verliert über H_2SO_4 $2^1/_2$ H_2O; 1 Tl. löst sich bei 15° in 41 Tln. Wasser (B.). — $Fe_2(C_8H_3O_6N)_3 + ^3/_4 Fe_2O_3$ (bei 150° getrocknet). Braun, amorph (B.). — $CoC_8H_3O_6N + 4^1/_2 H_2O$. Hellrote Körner. 1 Tl. löst sich bei 15° in 46,3 Tln. Wasser (B.). — $NiC_8H_3O_6N + 4^1/_2 H_2O$. Bläulichgrüne Körner (aus Wasser). 1 Tl. löst sich bei 15° in 36,5 Tln. Wasser (B.).

Dimethylester $C_{10}H_9O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-isophthalsäure und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (Beyer, *J. pr.* [2] **25**, 490; Cohen, Mc Candlish, *Soc.* **87**, 1269). — Glänzende verfilzte Nadeln. F: 121,5° (B.), 121° (C., Mc C.), 123° (E. Müller, *B.* **42**, 433 Anm.). Löslich in Alkohol (B.). Riecht beim Erwärmen nach Anis (B.).

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen einer mit HCl gesättigten absol.-alkoh. Lösung von 5-Nitro-isophthalsäure (Storrs, Fittig, *A.* **153**, 288). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83,5° (St., F.). Verhalten beim Erstarren: Beyer, *J. pr.* [2] **25**, 489. Sehr wenig löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol (St., F.).

5-Jod-x-nitro-isophthalsäure $C_8H_4O_6NI = HO_2C \cdot C_6H_2I(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 2 g 5-Jod-isophthalsäure in 20 ccm heißer rauchender Salpetersäure (Grahl, *B.* **28**, 86). — Nadeln (aus Eisessig durch Wasser).

x.x-Dinitro-isophthalsäure $C_8H_4O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Isophthalsäure mit 5 Tln. rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 150—180° (Claus, Wyndham, *J. pr.* [2] **38**, 314). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln oder Säulen, die 5 Mol. H_2O enthalten; verliert über H_2SO_4 $2^1/_2$ Mol. H_2O, beim Erhitzen über

100^0 alles Krystallwasser. F: 215^0. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Äther usw. — $Na_2C_8H_2O_8N_2 + 2H_2O$. Krusten. Leicht löslich in Wasser. — $K_2C_8H_2O_8N_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_2O_8N_2$. Voluminöser Niederschlag. — $MgC_8H_2O_8N_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $CaC_8H_2O_8N_2 + 4H_2O$. Krystallkörner. — $BaC_8H_2O_8N_2 + 7H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Derivate von Schwefelanalogen der Isophthalsäure.

Bis-[α-imino-3-carboxy-benzyl]-sulfid, α.α'-Diimino-3.3'-dicarboxy-dibenzylsulfid $C_{16}H_{12}O_4N_2S = [HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)]_2S$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine ammoniakalische Lösung von m-Cyan-benzoesäure (Brömme, *B.* **20**, 528). — F: 199^0. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, ziemlich leicht in Äther. — Wird von Zink und Salzsäure in Bis-[3-carboxy-benzyl]-amin $[HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2NH$ (Syst. No. 1905) umgewandelt.

Dithioisophthalsäure-S.S-diäthylester $C_{12}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4(CO\cdot S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem Dithioisophthalsäure-bis-iminoäthyläther (s. u.) mit Wasser (Luckenbach, *B.* **17**, 1435). — Nadeln.

Dithioisophthalsäure-diamid, Dithioisophthalamid $C_8H_8N_2S_2 = C_6H_4(CS\cdot NH_2)_2$ bezw. $C_6H_4[C(SH):NH]_2$. *B.* Beim Sättigen einer warmen Lösung von 1 Tl. Isophthalsäure-dinitril in 12 Tln. Alkohol und 1 Tl. konz. alkoh. Ammoniak mit H_2S (L., *B.* **17**, 1429). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 199—200^0, dabei größtenteils in H_2S und Isophthalsäure-dinitril zerfallend. Wenig löslich in CS_2 und Äther, etwas leichter in siedendem Alkohol (Unterschied von Dithioterephthalsäure-diamid). Liefert beim Kochen der alkoh. Lösung mit wäßr. Bleiacetatlösung Isophthalsäure-dinitril.

Dithioisophthalsäure-bis-iminoäthyläther $C_{12}H_{16}N_2S_2 = C_6H_4[C(:NH)\cdot S\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Isophthalsäure-dinitril, 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan und der zehnfachen Menge absol. Essigester und Behandlung des entstandenen Hydrochlorids mit Natronlauge (Luckenbach, *B.* **17**, 1435; Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 79). — Krystalle. Leicht zersetzlich (L.; P.). Das Hydrochlorid zersetzt sich mit Wasser in NH_4Cl und Dithioisophthalsäure-S.S-diäthylester (L.; P.). — $C_{12}H_{16}N_2S_2 + 2HCl + 1^1/_2$ (?) H_2O (P.). Hygroskopische Warzen. Schmilzt gegen 190^0 und zerfällt dabei in Äthylchlorid und Dithioisophthalsäure-diamid, das sich weiter in Isophthalsäure-dinitril und H_2S zersetzt (L.; P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.; P.).

3. *Benzol-dicarbonsäure-(1.4), p-Phthalsäure, Terephthalsäure* $C_8H_6O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Bildung. Terephthalsäure entsteht in kleiner Menge bei wiederholtem Eindampfen von Succinaldehydsäure (Bd. III, S. 667) mit verd. Natronlauge (Perkin, Sprankling, *Soc.* **75**, 18). Das Dinitril bildet sich in geringer Menge neben Benzonitril beim Leiten eines Gemenges von Benzoldämpfen und Dicyan durch erhitzte Röhren (Merz, Weith, *B.* **10**, 753); das Dinitril wird durch Kochen mit wäßr. (de La Rue, H. Müller, *A.* **121**, 91; Irelan, *Z.* **1869**, 164) oder alkoh. (Garrick, *Z.* **1869**, 551) Kali oder durch Erhitzen mit mäßig konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160^0 (Limpricht, *A.* **180**, 90) in die Säure übergeführt. Die Säure entsteht in geringer Menge neben 4.4'-Dibrom-benzophenon und p-Brom-benzoesäure durch Einw. von CO_2 auf die äther. Lösung der Magnesiumverbindung des p-Dibrom-benzols (Houben, *B.* **38**, 3796). Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von p-Dibrom-benzol mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam auf 110^0; man verseift mit alkoh. Kali (Bonz, *B.* **18**, 2305). Das Dinitril entsteht beim Destillieren von p-chlor-benzolsulfonsaurem Natrium mit entwässertem Kaliumferrocyanid (Noelting, *B.* **8**, 1113), von p-brom-benzolsulfonsaurem Kalium mit KCN (Irelan, *Z.* **1869**, 164; Barth, Senhofer, *A.* **174**, 242) oder mit entwässertem Kaliumferrocyanid (Limpricht, *A.* **180**, 89), von p-benzoldisulfonsaurem Kalium mit KCN oder Kaliumferrocyanid (Garrick, *Z.* **1869**, 551; Fittig, *A.* **174**, 124; Noelting, *B.* **8**, 1113; Körner, Monselise, *G.* **6**, 135, 141; *B.* **9**, 584). Das Dinitril entsteht ferner bei der Umlagerung von p-Phenylendicarbylamin (Syst. No. 1769) durch Erhitzen auf 230—260^0 (Kaufler, *B.* **34**, 1578). Terephthalsäure bildet sich neben Phthalsäure, Ameisensäure und CO_2 beim Erwärmen von Benzoesäure mit Braunstein und Schwefelsäure (Oudemans, *Z.* **1869**, 85, 86). Neben Isophthalsäure bei starkem Erhitzen von Natriumbenzoat (Conrad, *B.* **6**, 1398). Neben viel Isophthalsäure beim Schmelzen von Kaliumbenzoat mit Natriumformiat (v. Richter, *B.* **6**, 877). Beim Schmelzen gleicher Gewichtsteile des Kaliumsalzes der Benzol-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(4) und Natriumformiat (Remsen, *B.* **5**, 379; *A.* **178**, 290). Das Mononitril entsteht durch Versetzen einer Lösung von 12 g salzsaurer p-Amino-benzoesäure in 7,2 g Salzsäure (D: 1,17) und 120 g Wasser mit einer Lösung von 5 g $NaNO_2$ in 40 g Wasser und Eintragen dieses

Gemisches in die heiße Lösung von 12 g Kupfersulfat, 20 g KCN und 100 g Wasser; man verseift mit kochender Natronlauge (SANDMEYER, *B.* **18**, 1497). Terephthalsäure bildet sich ferner bei der Oxydation von p-Xylol mit Permanganat (NOE., *B.* **18**, 2687) oder mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, *A.* **133**, 41; GLINZER, FITTIG, *A.* **136**, 311). Bei der Oxydation von p-Xylylenglykol mit Chromsäuregemisch (GRIMAUX, *C. r.* **70**, 1366; *A.* **155**, 343). Bei der Oxydation von Terephthaldialdehyd mit Chromsäuregemisch (GRIMAUX, *C. r.* **83**, 826; *J.* **1876**, 490). Aus p-Toluylsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] **43**, 116), durch Verschmelzen mit Ätzkali + Bleidioxyd bei 220—230° (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 798), durch anodische Oxydation in alkal. Lösung (LABHARDT, ZSCHOCHE, *Z. El. Ch.* **8**, 94), durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (YSSEL DE SCHEPPER, BEILSTEIN, *A.* **137**, 308). Durch Oxydation von Pseudophenylessigsäure (S. 507) mit Kaliumpermanganat, neben Benzaldehyd, Benzoesäure, Phthalsäure und trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 995). Bei der Oxydation von p-Cymol mit Chromsäuregemisch (A. W. HOFMANN, *A.* **97**, 206; vgl. DE LA RUE, H. MÜLLER, *A.* **121**, 88) oder mit Salpetersäure (DE LA RUE, H. MÜ., *A.* **121**, 87; SCHWANERT, *A.* **132**, 263; DITTMAR, KEKULÉ, *A.* **162**, 338, 340). Bei der Oxydation von Cuminaldehyd mit Chromsäuregemisch (DE LA RUE, H. MÜ., *A.* **121**, 88) oder mit Salpetersäure (SCHW., *A.* **132**, 263). Bei der Oxydation von α-Pinen (Bd. V, S. 144) mit Salpetersäure (SCHWANERT. *A.* **132**, 266; vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht v. Oktober **1894**, 57). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Terpentinöl mit Chromsäuregemisch (FITTIG, KRAFFT, *A.* **208**, 74) oder mit Salpetersäure (CAILLIOT, *A. ch.* [3] **21**, 28; *J.* **1847/48**, 728; *A.* **64**, 376; SCHWANERT, *A.* **132**, 259; SCHREDER, *A.* **172**, 101; MIELCK, *A.* **180**, 49), von Citronenöl (SCHW., *A.* **132**, 260), von Cajeputöl (SCHW., *A.* **132**, 260) mit Salpetersäure, von Römisch-Kümmelöl mit Chromsäuregemisch (A. W. HO., *A.* **97**, 207; DE LA RUE, H. MÜ., *A.* **121**, 88; SCHW., *A.* **132**, 262) oder mit Salpetersäure (SCHW., *A.* **132**, 260), von Thymianöl mit Salpetersäure (SCHW., *A.* **132**, 264).

Darstellung. Man tröpfelt 302 g Brom in 100 g auf 150° erhitztes p-Xylol, behandelt das entstandene p-Xylylendibromid mit einer alkoh. Lösung von Kaliumacetat im Wasserbade und äthert das gebildete Acetat nach Verjagen des Alkohols aus; das Acetat erwärmt man mit 1 Liter Wasser und 500 g Natronlauge (D: 1,22) im Wasserbade, trägt allmählich ca. 4,5 Liter einer 10%igen Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung ein, erhitzt noch 3 Stdn., filtriert vom ausgeschiedenen Mangandioxyd und versetzt die neutralisierte heiße Lösung in kleinen Anteilen mit Säure, wodurch sich Terephthalsäure in Nadeln ausscheidet (BAEYER, *A.* **245**, 139). Man versetzt eine Lösung von 5 g roher p-Toluylsäure in einer Lösung von 3 g Ätznatron in 250 g Wasser im Wasserbade mit einer Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser bis zur dauernden Rotfärbung, setzt dann Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit farblos wird, filtriert und säuert das zum Sieden erhitzte Filtrat mit konz. Salzsäure an; beim Erkalten krystallisiert Terephthalsäure aus (GATTERMANN, Die Praxis des organ. Chemikers [Leipzig 1914], S. 315).

Reinigung der Terephthalsäure durch Überführung in ihre Salze: HELL, ROCKENBACH, *B.* **22**, 508; durch Darst. ihres Dimethylesters: BAEYER, *A.* **245**, 139.

Physikalische Eigenschaften. Terephthalsäure krystallisiert, aus der heißen alkal. Lösung durch Säure ausgeschieden. in Nadeln, aus der kalten Lösung aber fällt sie amorph aus (DE LA RUE, H. MÜLLER, *A.* **121**, 88; BAEYER, *A.* **245**, 139). Die Säure läßt sich auch durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 230° in prismatischen Krystallen erhalten (HELL, ROCKENBACH, *B.* **22**, 508). Sublimiert unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen (DE LA RUE, H. MÜ.), bei ca. 300° (BONZ, *B.* **18**, 2305) in mikroskopischen Nadeln (HELL, RO.). Unlöslich in Äther (CAILLIOT, *A. ch.* [3] **21**, 29; *A.* **64**, 376; DE LA RUE, H. MÜ.), Essigsäure und Chloroform (DE LA RUE., H. MÜ.), fast unlöslich in kaltem, etwas leichter in heißem Alkohol (BONZ). 1 Tl. löst sich in 67000 Tln. kalten Wassers (BAE., *A.* **251**, 284). Absorptionsspektrum: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 264; *C.* **1904** II, 935; HARTLEY, HEDLEY, *Soc.* **91**, 318. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 770,9 Cal., bei konstantem Volumen: 771,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 139). Elektrolytische Dissoziationskonstante: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 377; WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 310. Wärmetönung bei der Neutralisation durch Natronlauge: COLSON, *A. ch.* [6] **8**, 285. Bildet im Gegensatz zu Phthalsäure kein Anilinsalz (MICHAEL, PALMER, *B.* **19**, 1376; GRAEBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1992).

Chemisches und biochemisches Verhalten. Terephthalsäure liefert beim Erhitzen kein Anhydrid (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* **121**, 88). Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in eine Verbindung $[C_8H_4O_3]_x$ über, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Sodalösung unlöslich ist und mit Natronlauge Terephthalsäure zurückbildet (BUCHER, *Am. Soc.* **30**, 1263; BUCHER, SLADE, *Am. Soc.* **31**, 1321). Terephthalsaures Silber gibt mit Acetylchlorid nur Terephthalsäure und Essigsäureanhydrid (NOWASCHIN, Ж. **13**, 241). Terephthalsäure zerfällt beim Destillieren mit Calciumhydroxyd in CO_2 und Benzol (CAILLIOT, *A. ch.* [3] **21**, 30; *A.* **64**, 376). Terephthalsäure gibt bei der elektrolytischen

Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure $\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (METTLER, *B.* **39**, 2941). Liefert bei vorsichtiger Reduktion in schwach alkal. Lösung mit Natriumamalgam unter Schütteln und Einleiten von CO_2 bei 0° cis- und trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (BAEYER, *A.* **251**, 264, 291); arbeitet man bei gewöhnlicher Temp. oder läßt das Reaktionsgemisch längere Zeit stehen, so erhält man infolge Umlagerung der zuerst gebildeten $\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure die $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (BAE., *A.* **251**, 272, 290; vgl. BAE., *A.* **245**, 143); läßt man Natriumamalgam auf die siedende alkal. Lösung der Säure einwirken, so entsteht Δ^{1}-Tetrahydroterephthalsäure (BAE., *A.* **245**, 159; **251**, 281). Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor wirkt bei 240° nicht auf Terephthalsäure ein (GUYE, *Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [3] **12**, 40; *J.* **1884**, 468). Terephthalsäure gibt beim Einleiten von Chlor in die auf 50° erwärmte, mit etwas Jod versetzte Lösung in rauchender Schwefelsäure Tetrachlorterephthalsäure neben Hexachlorbenzol (RUPP, *B.* **29**, 1629); beim Erhitzen in rauchender Schwefelsäure mit Brom in Gegenwart von Jod Tetrabromterephthalsäure und Hexabrombenzol (RUPP, *B.* **29**, 1626), mit rauchender Schwefelsäure und Jod Tetrajodterephthalsäure und Hexajodbenzol (RUPP, *B.* **29**, 1629). Liefert bei der Einw. eines Gemisches von entröteter rauchender Salpetersäure und Pyroschwefelsäure Nitroterephthalsäure (BURKHARDT, *B.* **10**, 145; WEGSCHEIDER, *M.* **21**, 622). Bildet beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 200—260° Terephthalsäure-sulfonsäure (ASCHER, *A.* **161**, 2; SCHOOP, *B.* **14**, 223). Bleibt selbst bei tagelangem Kochen mit $SOCl_2$ unverändert (H. MEYER, *M.* **22**, 436). Mit PCl_5 entsteht Terephthalsäure-dichlorid (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* **121**, 90).

Terephthalsaures Silber liefert mit Methyljodid Terephthalsäure-dimethylester (DE LA RUE, H. MÜLLER, *A.* **121**, 89). Der Dimethylester entsteht auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension von Terephthalsäure in Methylalkohol (NOELTING, *B.* **8**, 1113) sowie beim Kochen der Säure mit Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ULLMANN, SCHLAEPFER, *B.* **37**, 2003). Geschwindigkeit der Esterbildung mit Isobutylalkohol: MENSCHUTKIN, *B.* **14**, 2631. Terephthalsäure wirkt in der Hitze auf Hydroxylverbindungen z. B. auf Menthol wasserentziehend; Mechanismus dieser Reaktion: ZELIKOW, Ж. **34**, 721; *C.* **1903** I, 162. — Terephthalsäure wird nach Verfütterung an den Hund im Harn größtenteils unverändert ausgeschieden (PORCHER, *Bio. Z.* **14**, 360).

Salze. $(NH_4)_2C_8H_4O_4$. Krystalle (BEILSTEIN, *A.* **133**, 42). — $Ag_2C_8H_4O_4$. Niederschlag (CAILLIOT, *A. ch.* [3] **21**, 30; *A.* **64**, 377). — $CaC_8H_4O_4 + 3H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser). 1 Tl. Salz löst sich bei 6° in 1213,8 Tln. Wasser (BEI.). — $SrC_8H_4O_4 + 4H_2O$. Glänzende Blättchen. 1 Tl. löst sich bei 17° in 524,4 Tln. Wasser (HELL, ROCKENBACH, *B.* **22**, 508). — $BaC_8H_4O_4 + 4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). 1 Tl. Salz löst sich in 355,4 Tln. Wasser von 5° (BEI.).

Funktionelle Derivate der Terephthalsäure.

Terephthalsäure-monomethylester, Terephthalmethylestersäure $C_9H_8O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kali oder von Schwefelsäure in essigsaurer Lösung auf den Dimethylester (BAEYER, *A.* **245**, 142). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: ca. 230°. Sublimierbar. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien sofort verseift. Bei 4—5-stdg. Erhitzen des Ammoniumsalzes im geschlossenen Rohr auf 220° entsteht Terephthalamidsäure (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3222).

Terephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Suspension der Terephthalsäure (NOELTING, *B.* **8**, 1113). Beim Kochen von Terephthalsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, SCHLAEPFER, *B.* **37**, 2003). Aus terephthalsaurem Silber und Methyljodid (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* **121**, 89; SANDMEYER, *B.* **18**, 1498). Aus Terephthalsäure-dichlorid und Methylalkohol (DE LA RUE, MÜ., *A.* **121**, 89; SCHWANERT, *A.* **132**, 269; BAEYER, *A.* **245**, 140). Beim Erhitzen des Dimethylesters der trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure auf 100° bei Luftzutritt (BAE., *A.* **251**, 296; vgl. HERB, *A.* **258**, 17; KNOEVENAGEL, BERGDOLT, *B.* **36**, 2858). — Dünne Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (MUTHMANN, *A.* **245**, 141; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 732). F: 140° (SCHWA.). Sublimiert unzersetzt (DE LA RUE, MÜ.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (BAE., *A.* **245**, 140). Löslich in 300 Tln. heißen Wassers (BAE., *A.* **245**, 140). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (DE LA RUE, MÜ.), löslich in Äther (SCHWA.), sehr wenig löslich in kaltem Methylalkohol (BAE., *A.* **245**, 140). Absorptionsspektrum: HARTLEY, HEDLEY, *Soc.* **91**, 318. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1112,2 Cal., bei konstantem Volumen: 1111,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 348). Verbindung mit Phosphorsäure: RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1136. — Terephthalsäure-dimethylester gibt bei elektrolytischer Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure trans-$\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure-dimethylester (S. 787) (METTLER, *B.* **39**, 2942). Wird durch alkoh. Kali in der Kälte in den Monomethylester, in der Hitze in Terephthalsäure übergeführt (BAE., *A.* **245**, 141). Geschwindigkeit der Verseifung mit methylalkoh. Kalilauge: KAUFLER, THIEN, *B.* **40**, 3260. Läßt

sich durch Behandlung mit einer äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid in ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-xylylenglykol (Bd. VI, S. 1067) überführen (THIELE, BALHORN, *B.* **37**, 1468; ULL., SCHLAE., *B.* **37**, 2003).

Terephthalsäure-monoäthylester, Terephthaläthylestersäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 165°; zeigt im Gemisch mit α-Anisal-propionsäure liquokrystalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1968).

Terephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Dibrom-benzol mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam auf 110° (BONZ, *B.* **18**, 2305). Beim Erhitzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Terephthalsäure in Alkohol (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 78). Aus terephthalsaurem Silber und Äthyljodid (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* **121**, 89). Aus Terephthalsäure-dichlorid und Alkohol (DE LA RUE, MÜ.; SCHWANERT, *A.* **132**, 269; PERKIN, *Soc.* **69**, 1178). — Prismen (aus Petroläther oder Alkohol). F: 43,2° (P., *Soc.* **69**, 1178), 44° (SCHW.). Kp_{760}: 302° (korr.); D_{15}^{15}: 1,1098; D_{25}^{25}: 1,0982; D_{100}^{100}: 1,0929 (P., *Soc.* **69**, 1178). Leicht löslich in kaltem Alkohol (DE LA RUE, MÜ.), löslich in Äther, unlöslich in Wasser (SCHW.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1238. — Terephthalsäure-diäthylester liefert mit Aceton in absol. Äther bei Gegenwart von Natriumamid Terephthalyldiaceton $C_6H_4[CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3]_2$ (Bd. VII, S. 889) (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 131).

Terephthalsäure-dipropylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus terephthalsaurem Silber und Propyljodid (BERGER, *B.* **10**, 1742). — Nadeln. F: 31°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther.

Terephthalsäure-diisopropylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus terephthalsaurem Silber und Isopropyljodid (BERGER, *B.* **10**, 1742). — Blättchen. F: 55—56°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther.

Terephthalsäure-dibutylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Terephthalsäure-dichlorid und n-Butylalkohol (BERGER, *B.* **10**, 1743). — Flüssig.

Terephthalsäure-diisobutylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Terephthalsäure-dichlorid und Isobutylalkohol (BERGER, *B.* **10**, 1743). — Blättchen. F: 52,5°. Leicht löslich in Äther.

Terephthalsäure-diisoamylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Terephthalsäure-dichlorid und Isoamylalkohol (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* **121**, 89). Aus terephthalsaurem Silber und Isoamyljodid (DE LA RUE, M.). — Schuppen. Leicht löslich in Alkohol.

Terephthalsäure-diphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Terephthalsäure-dichlorid und Phenol (SCHREDER, *B.* **7**, 707). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. — Liefert mit einer alkoh. Kaliumhydrosulfidlösung Dithioterephthalsäure (S. 853).

Terephthaldipersäure $C_8H_6O_6 = C_6H_4(CO \cdot O \cdot OH)_2$. *B.* Aus Terephthalsäure-dichlorid in Äther und alkal. H_2O_2-Lösung bei 0° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 766). — Nadeln. 1 g löst sich in ca. 18 Liter kaltem Wasser. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; explodiert durch Schlag. — $NaC_8H_5O_6$. Sechsseitige Blätter (aus Natronlauge durch CO_2 gefällt). 1 g löst sich in ca. 500 ccm Wasser von 18°. Explosiv.

Terephthaldipersäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO \cdot O \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln der wäßr. Lösung des Bariumsalzes des Äthylhydroperoxyds (Bd. I, S. 323) mit einer Lösung von Terephthalsäure-dichlorid in Benzol unter Eiskühlung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 746). — Blätter (aus Benzol). F: 37°. Leicht löslich, außer in Wasser und Ligroin. — Wird von Wasser oder wäßr. Alkali in Terephthalsäure und Äthylhydroperoxyd zerlegt.

Terephthalsäure-dichlorid, Terephthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$. *B.* Aus Terephthalsäure und PCl_5 bei 40° (DE LA RUE, H. MÜLLER, *A.* **121**, 90). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Terephthalsäure mit 3,5 Mol.-Gew. PCl_5 und 3 Mol.-Gew. $POCl_3$ am Rückflußkühler (LOCHER, *Bl.* [3] **11**, 927). — Nadeln. F: 77° (BERGER, *B.* **10**, 1743), 77—78° (Lo.), 78° (SCHREDER, *B.* **7**, 707), 79—80° (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 123). Kp: 258—259° (Lo.), 259° (BERGER), 263° (BEREND, HERMS). — Liefert in äther. Lösung mit alkal. Wasserstoffsuperoxydlösung bei 0° Terephthaldipersäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 766). Gibt mit Ammoniak Terephthalsäure-diamid (DE LA RUE, MÜ., *A.* **121**, 90). Mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung entsteht Terephthaldihydroxamsäure (LOSSEN, *A.* **281**, 178). Terephthalylchlorid liefert mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ Terephthalophenon (Bd. VII, S. 829) (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 147; MÜNCHMEYER, *B.* **19**, 1847); als Nebenprodukt erhält man p-Benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1299) (N., K.). Terephthalylchlorid gibt mit Methylalkohol unter Wärmeentwicklung den Terephthalsäure-dimethylester, mit Äthylalkohol den Diäthylester (DE LA RUE, MÜ.; SCHWANERT, *A.* **132**, 269), mit Phenol beim Erhitzen den Diphenylester (SCHREDER, *B.* **7**, 707). Reagiert mit Dinatriummalonsäurediäthylester unter Bildung von Terephthalyl-bis-malonsäurediäthylester (Syst. No. 1392) (INGLE, *B.* **27**, 2526). Gibt mit Natriumcyanessigsäureäthylester in absol. Äther Terephthalyl-bis-cyanessigsäureäthylester

(Syst. No. 1392) (LOCHER, *Bl.* [3] 11, 927). Liefert in äther. Lösung mit Acetessigsäureäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat Terephthalyl-bis-acetessigester (Syst. No. 1383) (BEREND, HERMS). Mit Aminoacetal in Äther entsteht Terephthalyl-bis-aminoacetal (s. u.) (ALEXANDER, *B.* 27, 3103), mit Glycin in verd. Natronlauge Terephthalyl-bis-aminoessigsäure (s. u.) (A., *B.* 27, 3105).

$C_8H_4O_2Cl_2 + AlCl_3$. *B.* Aus Terephthalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (KOHLER, *Am.* 27, 256). Durchsichtige Platten. — $C_8H_4O_2Cl_2 + 2AlBr_3$. *B.* Aus Terephthalylchlorid und $AlBr_3$ in CS_2 (Ko., *Am.* 27, 256). Hellgelbes Pulver. Unlöslich in CS_2, löslich in einer konz. CS_2-Lösung von Terephthalylchlorid ohne Veränderung.

Terephthalsäure-monoamid, Terephthalamidsäure $C_8H_7O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von p-Tolunitril mit $KMnO_4$-Lösung im Wasserbade, neben p-Toluylsäure-amid und p-Cyan-benzoesäure (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* 37, 3227). Durch 4—5-stdg. Erhitzen des Ammoniumsalzes des Terephthalsäure-monomethylesters im geschlossenen Rohr auf 220° (K., W., *B.* 37, 3222). Man löst p-Cyan-benzoesäure in Sodalösung und erwärmt mit 3%iger H_2O_2-Lösung auf 40° (K., W., *B.* 32, 3223). — Schmilzt noch nicht bei 300°. Beginnt bei 250° zu sublimieren. Unlöslich in heißem Wasser und in organischen Solvenzien. Durch siedende wäßr. Alkalien leicht verseifbar. — $AgC_8H_6O_3N$. Weißer amorpher Niederschlag.

Terephthalsäure-methylester-amid, Terephthalamidsäure-methylester $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Terephthalamidsäure mit Methyljodid (K., W., *B.* 37, 3223). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 201°.

Terephthalsäure-diamid, Terephthalamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Terephthalsäure-dichlorid und Ammoniak (DE LA RUE, H. MÜLLER, *A.* 121, 90). — Amorph. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. — Liefert mit P_2O_5 Terephthalsäure-dinitril. Gibt mit rauchender Salpetersäure Nitroterephthalsäure-diamid.

Terephthalyl-bis-aminoacetaldehyd $C_{12}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHO)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Terephthalyl-bis-aminoacetal (s. u.) mit verd. Salzsäure bis fast zum Sieden (ALEXANDER, *B.* 27, 3104). — Wurde nicht in ganz reinem Zustand erhalten. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Salzsäure und in Alkalien. — Gibt, in verd. salzsaurer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt, das Phenylhydrazon $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 2064).

Terephthalsäure-bis-acetalylamid, Terephthalyl-bis-aminoacetal $C_{20}H_{32}O_6N_2 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Aminoacetal und Terephthalsäure-dichlorid in Äther (ALEXANDER, *B.* 27, 3103). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin.

Terephthalyl-bis-aminoessigsäure, Terephthalyldiglycin $C_{12}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen einer Lösung von Terephthalyl-bis-aminoacetaldehyd (s. o.), in verd. Salzsäure mit überschüssigem Brom (ALEXANDER, *B.* 27, 3104). Durch allmähliches Eintragen von 2 g Terephthalylchlorid in eine Lösung von 3 g Glycin und 35 g 5%iger Natronlauge (A.). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $Ag_2C_{12}H_{10}O_6N_2$. Krystalle (aus heißem Wasser).

Terephthalsäure-bis-amidjodid $C_8H_8N_2I_4 = C_6H_4(CI_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Terephthalsäure-dinitril und konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* 25, 2543). — Dunkelroter Niederschlag. Wird durch Wasser sofort unter Nitrilbildung entfärbt. Die Lösungen in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig sind auch farblos oder schwach gelblich. — Durch Anilin oder trocknes Ammoniak erfolgt Zersetzung in Jodwasserstoffsäure und Terephthalsäure-dinitril.

Terephthalsäure-mononitril, 4-Cyan-benzoesäure, p-Cyan-benzoesäure $C_8H_5O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 4.4'-Dicyan-dibenzyl und einem hochmolekularen Oxynitril beim Erhitzen von p-Tolunitril mit Ammonium- oder Kaliumpersulfat in neutraler Lösung (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* 34, 2423; 37, 3221). Neben p-Toluylsäure-amid und viel Terephthalamidsäure beim Erhitzen von p-Tolunitril mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung im Wasserbade (K., W., *B.* 37, 3226). Durch Diazotierung von p-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Salzsäure und Eingießen der Diazoniumsalzlösung in eine heiße wäßr. Lösung von Kaliumcuprocyanid (SANDMEYER, *B.* 18, 1496; vgl. K., W., *B.* 34, 2425; 37, 3221). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 219° (K., W., *B.* 34, 2424). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und warmer Essigsäure (SA.). — Bildet, mit Soda neutralisiert, beim Erwärmen mit 3%iger H_2O_2-Lösung Terephthalamidsäure (K., W., *B.* 37, 3223). Wird beim Kochen mit wäßr. Alkalien leicht zu Terephthalsäure verseift (SA.; K., W., *B.* 34, 2424). — Bildet beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkal. Lösung Terephthalsäure-monoamidoxim (S. 846) (G. MÜLLER, *B.* 19, 1491; K., W., *B.* 37, 3222). Liefert mit H_2S Monothioterephthalsäure-monoamid $C_6H_4(CO_2H) \cdot CS \cdot NH_2$ (K., W., *B.* 37, 3222). Gibt bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes neben

Benzonitril 4.4'-Dicyan-benzophenon $CO(C_6H_4 \cdot CN)_2$ (Syst. No. 1344) (BRÖMME, *B.* **20**, 521). — $AgC_8H_4O_2N$ (K., W., *B.* **37**, 3221).

Terephthalsäure-methylester-nitril, 4-Cyan-benzoesäure-methylester $C_9H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der p-Cyan-benzoesäure und Methyljodid (K., W., *B.* **37**, 3221). Aus p-Amino-benzoesäure-methylester nach SANDMEYERS Methode (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405). — Blättchen (aus Alkohol). F: 62°; flüchtig mit Wasserdampf (R., v. M.).

Terephthalsäure-äthylester-nitril, 4-Cyan-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_9O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Amino-benzoesäure-äthylester nach der SANDMEYERschen Methode (G. MÜLLER, *B.* **18**, 2485). — Nadeln. F: 54°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Terephthalsäure-dinitril, Terephthalonitril, 1.4-Dicyan-benzol $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *B.* Aus Terephthalsäure-diamid und P_2O_5 (DE LA RUE, H. MÜLLER, *A.* **121**, 91). Weitere Bildungen s. bei Terephthalsäure (S. 841). — Nadeln (aus heißem Eisessig oder heißem Benzol). Unlöslich in Wasser (DE LA RUE, H. MÜ.), schwer löslich in siedendem Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, leicht in heißem Benzol und heißem Eisessig (LIMPRICHT, *A.* **180**, 89). F: 215° (LI.), 222° (KÖRNER, MONSELISE, *G.* **6**, 141; *B.* **9**, 584), 223° (KAUFLER, *B.* **34**, 1578). Sublimiert bei 153° (Kö., Mo.). — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (LI.) oder durch Kochen mit wäßr. (DE LA RUE, H. MÜ.; IRELAN, *Z.* **1869**, 164) oder alkoh. (GARRICK, *Z.* **1869**, 551) Kali zu Terephthalsäure verseift. Geschwindigkeit der Verseifung mit amylalkoh. Kali: KAU., THIEN, *B.* **40**, 3258. Gibt in alkoh.-ammoniakalischer Lösung beim Einleiten von H_2S Dithioterephthalsäurediamid (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1430).

Terephthalsäure-diamidin, Terephthalamidin $C_8H_{10}N_4 = C_6H_4[C(:NH) \cdot NH_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von salzsaurem Terephthalsäure-bis-imino-äthyläther (dargestellt aus Terephthalsäure-dinitril, Alkohol und HCl) mit alkoh. Ammoniak (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1436). — $C_8H_{10}N_4 + 2\,HCl$. Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in absol. Alkohol. — $C_8H_{10}N_4 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

Terephthalsäure-bis-hydroxylamid, Terephthaldihydroxamsäure $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot OH]_2$ bezw. $C_6H_4[C(OH):N \cdot OH]_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. geschmolzenem Terephthalsäure-dichlorid in eine Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 4 Mol.-Gew. Soda; das ausgeschiedene Prod. wird in Soda gelöst und durch CO_2 die freie Säure gefällt (LOSSEN, *A.* **281**, 178). — Krystallpulver (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 232° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — $Na_2C_8H_6O_4N_2 + 2\,H_2O$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser durch Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $KC_8H_7O_4N_2$. Gelbe Blättchen (aus Wasser durch Alkohol).

Dibenzoat $C_{22}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_4[C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Terephthaldihydroxamsäure und Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* **281**, 229). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 198°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — $K_2C_{22}H_{14}O_6N_2$.

Terephthalsäure-monoamidoxim, Benzenylamidoxim-p-carbonsäure $C_8H_8O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von p-Cyan-benzoesäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (G. MÜLLER, *B.* **19**, 1491; KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3222). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt über 330° (G. M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Alkohol, fast unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol (G. M.).

Terephthalsäure-äthylester-amidoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Digerieren einer alkoh. Lösung von p-Cyan-benzoesäure-äthylester mit salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Sodalösung im verschlossenen Gefäß bei 60—100° (G. MÜLLER, *B.* **18**, 2486). — Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 135° (G. M., *B.* **18**, 2486). — Wird durch Erwärmen mit Kalilauge zu Terephthalsäure-monoamidoxim verseift (G. M., *B.* **18**, 2486; **19**, 1491).

Terephthalsäure-äthylester-hydrazid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen von 10 g Terephthalsäure-diäthylester mit 3 g Hydrazinhydrat im Wasserbade (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 79). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther. — Mit Aceton entsteht Terephthalsäure-äthylester-isopropylidenhydrazid. Salpetrige Säure erzeugt Terephthalsäure-äthylester-azid (S. 847). — $C_{10}H_{12}O_3N_2 + HCl$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 270°. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol. — $NaC_{10}H_{11}O_3N_2$ (aus Alkohol durch Äther). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol.

Terephthalsäure-äthylester-isopropylidenhydrazid $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Terephthalsäure-äthylester-hydrazid mit Aceton (DAVIDIS, *J. pr.* [2] **54**, 80). — Krystalle. F: 259°.

Terephthalsäure-äthylester-benzalhydrazid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Terephthalsäure-äthylester-hydrazid mit Benzaldehyd und Wasser (D., *J. pr.* [2] **54**, 80). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°.

Terephthalsäure-dihydrazid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Terephthalsäure-dimethyl- oder -diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 130—140° (D., *J. pr.* [2] **54**, 81). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. 1 g löst sich in ca. 1 Liter siedendem Wasser. Sehr wenig löslich in verd. Alkohol, Eisessig, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in NH_3, N_2 und Terephthalsäure. Sehr beständig gegen kochende Säuren und Alkalien. — $C_8H_{10}O_2N_4 + 2\,HCl$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 270°.

Terephthalsäure-bis-methylenhydrazid $C_{10}H_{10}O_2N_4 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot N:CH_2)_2$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem Terephthalsäure-dihydrazid mit Formaldehyd und Wasser (D., *J. pr.* [2] **54**, 84). — Graues Pulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. Sehr wenig löslich.

Terephthalsäure-bis-isopropylidenhydrazid $C_{14}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Terephthalsäure-dihydrazid und überschüssigem Aceton im Wasserbade (D., *J. pr.* [2] **54**, 83). — Warzen. F: 261—262°.

Terephthalsäure-bis-benzalhydrazid $C_{22}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von salzsaurem Terephthalsäure-dihydrazid mit Benzaldehyd (D., *J. pr.* [2] **54**, 83). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). Sehr wenig löslich in Alkohol.

Bis-[acetessigsäure-äthylester]-derivat des Terephthalsäure-dihydrazids $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Terephthalsäure-dihydrazid mit überschüssigem Acetessigester (D., *J. pr.* [2] **54**, 83). — Körnige Krystalle. F: 240°. — Beim Erwärmen mit Wasser wird Acetessigester abgespalten.

Terephthalsäure-äthylester-azid $C_{10}H_9O_3N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Eintragen (unter Umschütteln) von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in die eiskalte, mit Äther überschichtete wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Terephthalsäure-äthylester-hydrazid (D., *J. pr.* [2] **54**, 81). — Tafeln (aus Aceton). Scheidet sich aus Lösungsmitteln zunächst ölig aus. Schmilzt bei Handwärme. Leicht löslich in Äther und Aceton.

Terephthalsäure-diazid $C_8H_4O_2N_6 = C_6H_4(CO \cdot N_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Terephthalsäure-dihydrazid unter Kühlung (D., *J. pr.* [2] **54**, 84). — Tafeln (aus Aceton). F: 110°. Leicht löslich in Äther und Aceton. — Spaltet beim Kochen mit Alkalien leicht N_3H ab. Explosiv. Liefert beim Kochen mit Wasser p-Phenylenharnstoff $\left[C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}CO\right]_x$ (Syst. No. 3567). Beim Erwärmen mit absol. Alkohol entsteht p-Phenylendiurethan $C_6H_4(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1773).

Substitutionsprodukte der Terephthalsäure.

Chlorterephthalsäure $C_8H_5O_4Cl = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Man mengt innig 1 Tl. Aminoterephthalsäure (Syst. No. 1908) mit 1,2 Tln. konz. Salzsäure und 3 Tln. CuCl und läßt unter Erwärmen und Schütteln die Lösung von 0,4 Tln. $NaNO_2$ zufließen (AHRENS, *B.* **19**, 1637). Bei der Oxydation von 3-Chlor-cymol (Bd. V, S. 423) durch Salpetersäure (D: 1,39), neben anderen Produkten (FILETI, CROSA, *G.* **18**, 311, 313). — Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 300° (F., C.), oberhalb 300° (A.). Löslich in viel heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (A.). — $Ag_2C_8H_3O_4Cl$. Niederschlag (A.).

Dimethylester $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorterephthalsäure und Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (AHRENS, *B.* **19**, 1638; FILETI, CROSA, *G.* **18**, 313). Aus dem Silbersalz der Chlorterephthalsäure und Methyljodid (A.). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: ca. 60° (A.), 59—60° (F., C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Wasser (A.).

Diamid $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_3Cl(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Man behandelt Chlorterephthalsäure mit PCl_5 und das hierbei entstandene Chlorid weiter mit Ammoniumcarbonat (AHRENS, *B.* **19**, 1639). — Krusten (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser.

2.5-Dichlor-terephthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-cymol mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 190° (BOCCHI, *G.* **26** II, 406). Neben 3.6-Dichlor-2-nitro-terephthalsäure bei kurzem Kochen der wäßr.

Lösung von 2.5-Dichlor-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure (S. 785) mit 20%iger Salpetersäure (LEVY, ANDREOCCI, *B.* **21**, 1467, 1959). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 305—306° (korr.) (L., A.), 306—306,5° (Bo.). Sublimiert bei allmählichem Erhitzen (L., A.). — $Ag_2C_8H_2O_4Cl_2$ (bei 110°). Niederschlag. Unlöslich in Wasser (L., A.). — $BaC_8H_2O_4Cl_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (L., A.).

Dimethylester $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 2.5-Dichlor-terephthalsäure (LEVY, ANDREOCCI, *B.* **21**, 1960). Aus dem Dichlorid der 2.5-Dichlor-phthalsäure mit Methylalkohol (LEVY, CURCHOD, *B.* **22**, 2111). — Blättchen (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (FELS, *Z. Kr.* **32**, 411; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 732). F: 136° (L., C., *B.* **22**, 2111), 137—138° (FELS). $D^{19,5}$: 1,612 (FELS).

Dichlorid $C_8H_2O_2Cl_4 = C_6H_2Cl_2(COCl)_2$. *B.* Aus 20 g 2.5-Dichlor-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure und 36 g PCl_5; man erhitzt zuletzt 6 Stdn. im Wasserbade, destilliert dann das $POCl_3$ ab und destilliert den Rückstand bei 275—295°; das Destillat behandelt man mit Ligroin, welches nur das Chlorid löst (LEVY, CURCHOD, *B.* **22**, 2109). — Prismen (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (LE ROYER, DUPARC, *B.* **22**, 2110; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 711). F: 80,5° bis 81° (L., C.).

Diamid $C_8H_6O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid in äther. Lösung durch Einleiten von trocknem Ammoniak (LEVY, CURCHOD, *B.* **22**, 2111). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in CS_2 und Benzol.

Tetrachlorterephthalsäure $C_8H_2O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von $KMnO_4$-Lösung in die heiße Lösung von eso-Tetrachlor-p-toluylsäure in Kalilauge (RUPP, *B.* **29**, 1628). Neben Hexachlorbenzol und niedriger chlorierten Säuren beim Einleiten von Chlor in die auf 50° erwärmte, mit 0,5 g Jod versetzte Lösung von 5 g Terephthalsäure in 25 g rauchender Schwefelsäure (100 Tle. geschmolzene Pyroschwefelsäure von 80% Anhydrid-Gehalt und 55 g konz. Schwefelsäure); man erhitzt während 4 Stdn. bis auf 120° und dann während 1 Stde. bis auf 180° (R.). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: 279—281°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — $Ag_2C_8O_4Cl_4$.

Bromterephthalsäure $C_8H_5O_4Br = HO_2C\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-cymol mit Salpetersäure (D: 1,29), neben 3-Brom-cuminsäure, 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure und 5-Brom-2-nitro-1-methyl-4-isopropyl-benzol (FILETI, CROSA, *G.* **16**, 293, 299). Durch 12-stdg. Erhitzen von 6 g p-Toluylsäure, 8 g Brom und 40 g Wasser im geschlossenen Rohr auf 140—150° und Oxydation des Produktes mit 5%iger Kaliumpermanganatlösung (HERB, *A.* **258**, 15). Durch Oxydation von 3-Brom-4-methyl-benzoesäure mit Permanganatlösung (FISCHLI, *B.* **12**, 619; FILETI, *G.* **16**, 284). Durch Diazotieren von Aminoterephthalsäure in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kupferbromür (WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 639). — Nadeln (aus heißem Wasser oder Alkohol). Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Säure ist wasserfrei (FIL., *G.* **16**, 286). 1000 Tle. Wasser lösen bei 24° 1,1—1,8 Tle. (FIL., *G.* **16**, 286; FIL., CR., *G.* **16**, 300). Unlöslich in Benzol (FIL., *G.* **16**, 286), fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser (FISCHLI). F: 296—297° (FIL., CR., *G.* **16**, 300), 301—303° (W., B.), 304—305° (FISCHLI). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $6,2\times10^{-3}$ (W., *M.* **23**, 330), der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $7,6\times10^{-5}$ (W., *M.* **23**, 634). — Zerfällt beim Eintragen in geschmolzenes Natron in HBr und Oxyterephthalsäure, bei längerem Schmelzen mit Natron in CO_2 und Phenol (FISCHLI). Beim Erhitzen von saurem bromterephthalsaurem Kalium mit Methyljodid in Methylalkohol entsteht in geringer Menge der 1-Methylester (s. u.) (W., B., *M.* **21**, 642). Beim Erhitzen von Bromterephthalsäure mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150° wurden der 4-Methylester (S. 849) und der Dimethylester gebildet (W., B., *M.* **21**, 642). Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung von Bromterephthalsäure mit Chlorwasserstoff in der Kälte erhält man den Dimethylester (FIL., *G.* **16**, 286; W., B., *M.* **21**, 640). Läßt man eine Lösung von 5 g Säure in 50 ccm Methylalkohol mit 5 ccm methylalkoholischem Chlorwasserstoff (enthaltend 0,4 g HCl in 1 ccm) 24 Stdn. stehen, so läßt sich neben dem Dimethylester in geringer Menge der 4-Methylester isolieren (W., B., *M.* **21**, 641). Beim 1½-stdg. Erhitzen von Bromterephthalsäure mit Methylalkohol in Gegenwart von wenig Schwefelsäure unter Rückfluß erhält man neben dem als Hauptprodukt entstehenden Dimethylester etwas 4-Methylester; bei 4-tägigem Stehen von Bromterephthalsäure mit Methylalkohol und viel Schwefelsäure in der Kälte bildet sich nur der Dimethylester (W., B., *M.* **21**, 641). — $Ag_2C_8H_3O_4Br + H_2O$ (bei 120°) (?). Weiße unlösliche Flocken (FISCHLI; vgl. FILETI, *G.* **16**, 286).

2-Brom-terephthalsäure-methylester-(1), 2-Brom-terephthal-1-methylestersäure (Bromterephthal-α-methylestersäure, Bromterephthal-a-methylestersäure;

zur Bezeichnung *a* bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_9H_7O_4Br$ = $HO_2C \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Br am Ring). Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 643. — *B.* Durch Halbverseifung des Dimethylesters in methylalkoholischer Lösung mit der nötigen Menge Kali am Rückflußkühler (W., B., *M.* **21**, 643). In geringer Menge beim Kochen einer Lösung von 5 g Bromterephthalsäure in 50 ccm Methylalkohol, der zur Bildung des sauren Kaliumsalzes nötigen Menge wäßr. Kalilauge und 5 g Methyljodid (W., B., *M.* **21**, 642). — Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). F: 145°; Kp_{37}: 235°; schwerer löslich in kaltem Wasser als der 4-Methylester (s. u.), leicht in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (W., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}71 \times 10^{-4}$ (W., *M.* **23**, 330). — $AgC_9H_6O_4Br$. Flocken (aus heißem Wasser) (W., B., *M.* **21**, 645).

2-Brom-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Brom-terephthal-4-methylestersäure (Bromterephthal-*β*-methylestersäure, Bromterephthal-b-methylestersäure; zur Bezeichnung *β* bezw. b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_9H_7O_4Br$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ (Br am Ring). Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 643. — *B.* Neben dem Dimethylester bei 8-stdg. Erhitzen von 8 g Bromterephthalsäure mit 30 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohre auf 150° (W., B., *M.* **21**, 642). In geringer Menge neben dem Dimethylester aus 5 g Bromterephthalsäure und 50 ccm Methylalkohol bei 1½-stdg. Erhitzen in Gegenwart von 5 ccm Schwefelsäure am Rückflußkühler, oder bei 24-stdg. Stehen in Gegenwart von 5 ccm 2 g HCl enthaltendem Methylalkohol (W., B., *M.* **21**, 641). — Hellgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 164°; Kp_{19}: 233°; leichter löslich in kaltem Wasser als der 1-Methylester (S. 848), leicht in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (W., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}0 \times 10^{-3}$ (W., *M.* **23**, 331). — $AgC_9H_6O_4Br$. Flocken (W., B., *M.* **21**, 645).

Dimethylester $C_{10}H_9O_4Br = C_6H_3Br(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Bromterephthalsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (FILETI, *G.* **16**, 286; WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 640). Aus Bromterephthalsäure und Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure bei 4-tägigem Stehen in der Kälte (W., B., *M.* **21**, 641) oder bei 1½-stdg. Kochen (W., B., *M.* **21**, 641). Aus Bromterephthalsäure-dichlorid (s. u.) und Methylalkohol (FISCHLI, *B.* **12**, 620). — Nadeln (aus heißem verd. Methylalkohol). F: 49° (HERB, *A.* **258**, 15), 52—53° (FILETI), 54° (W., B.). Siedet oberhalb 300° (FISCHLI).

Dichlorid $C_8H_3O_2Cl_2Br = C_6H_3Br(COCl)_2$. *B.* Aus Bromterephthalsäure und PCl_5 (FISCHLI, *B.* **12**, 620). — Öl. Kp: 304,5—305,5° (korr.). Wird von Wasser langsam zersetzt.

Diamid $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_3Br(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und konz. wäßr. Ammoniak (FISCHLI, *B.* **12**, 620). — Nadeln (aus heißem Wasser). Kp: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

5-Chlor-2-brom-terephthalsäure $C_8H_4O_4ClBr = HO_2C \cdot C_6H_2ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 5-Chlor-2-brom-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 424) mit 20 Tln. Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 180° (PLANCHER, *G.* **23** II, 71). — Nadeln (aus heißer 75%iger Essigsäure). Schmilzt bei 308—310° (korr.) unter Bräunung. Beginnt bei ca. 240° zu sublimieren. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_4ClBr = C_6H_2ClBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2-brom-terephthalsäure und absol. Alkohol durch Sättigen mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (PLANCHER, *G.* **23** II, 72). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116,5°.

5-Chlor-2-brom-terephthalsäure (?) $C_8H_4O_4ClBr = HO_2C \cdot C_6H_2ClBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 1 g 5-Chlor-2-brom-1.4-dimethyl-benzol (?) (Bd. V, S. 385) mit 30 ccm Salpetersäure (D: 1,1) im geschlossenen Rohr auf 200° (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] **39**, 410). — Krystallisiert schwer. Nicht schmelzbar. Sublimiert von 200° an. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — $BaC_8H_2O_4ClBr + H_2O$.

2.5-Dibrom-terephthalsäure $C_8H_4O_4Br_2 = HO_2C \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 2.5-Dibrom-cymol mit 20 Tln. Salpetersäure (D: 1,12) im geschlossenen Rohr auf 180° (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 22). Bei der Oxydation von 2.5-Dibrom-p-toluylsäure mit alkal. Permanganatlösung (SCHULTZ, *B.* **18**, 1762). — Blättchen (aus Eisessig), Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 316—317° unter teilweiser Sublimation (FILETI, CROSA, *G.* **18**, 309). Wenig löslich in heißem Wasser, Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (CL., WIMMEL, *B.* **13**, 904). — Zerfällt beim Erhitzen mit CaO in CO_2 und p-Dibrom-benzol (CL., *J. pr.* [2] **37**, 21). Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser (CL., W.). — $Ag_2C_8H_2O_4Br_2 + 2H_2O$. Niederschlag. Löslich in heißem Wasser; verpufft bei höherer Temperatur (CL.). — $CaC_8H_2O_4Br_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln (SCH.).

— $BaC_8H_2O_4Br_2 + 2 H_2O$. Krystallisiert aus Wasser in undeutlich krystallinischen Häuten. aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 150° noch 1 H_2O zurückhalten (CL., W.; CL.). — $BaC_8H_2O_4Br_2 + 5 H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (SCH.).

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-terephthalsäure durch Veresterung (SCHULTZ, *B.* **18**, 1763; FILETI, CROSA, *G.* **18**, 310). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121° (SCH.), 124—125° (F., C.). Kp: 335° (SCH.).

Dichlorid $C_8H_2O_2Cl_2Br_2 = C_6H_2Br_2(COCl)_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-terephthalsäure und PCl_5 beim Erwärmen (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 23). — Prismen (aus Äther, CS_2 oder $CHCl_3$). F: 80—81°. Fast unlöslich in Benzol und Petroläther.

Diamid $C_8H_6O_2N_2Br_2 = C_6H_2Br_2(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung des Dichlorids (s. o.) (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 23). — Nadeln (aus CS_2). Verkohlt gegen 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Petroläther. Sehr wenig löslich in CS_2.

Tetrabromterephthalsäure $C_8H_2O_4Br_4 = HO_2C \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen von 3 g 2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-dimethyl-benzol mit 2 g $KMnO_4$ und 30 ccm Salpetersäure (D: 1,17) im geschlossenen Rohr auf 180° (RUPP, *B.* **29**, 1626). Neben Hexabrombenzol und niedriger bromierten Terephthalsäuren beim Erhitzen (erst auf 65°, dann 5 Stdn. auf 170° und schließlich kurze Zeit auf 200°) von 5 g Terephthalsäure mit 40 g rauchender Schwefelsäure (100 Tle. geschmolzene Pyroschwefelsäure mit 80% Anhydridgehalt + 55% konz. Schwefelsäure), 20 g Brom und 0,5 g Jod (R.). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt gegen 300° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und kaltem Wasser. — $Ag_2C_8O_4Br_4$.

Jodterephthalsäure $C_8H_5O_4I = HO_2C \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen einer Lösung von 10 g 3-Jod-4-methyl-benzoesäure in einem geringen Überschuß von Natronlauge mit einer Lösung von 13 g $KMnO_4$ in 1300 ccm Wasser auf 100° (ABBES, *B.* **26**, 2951). — Gelbe Nadeln (aus heißem verd. Alkohol). Sublimiert unzersetzt. Die rohe Säure schmilzt bei 274—276°. — Wird von rauchender Salpetersäure zu Jodosoterephthalsäure oxydiert. Liefert mit Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff Jodterephthalsäuredimethylester neben 2-Jod-terephthalsäure-methylester-(4). — $Na_2C_8H_3O_4I$. Orangefarben. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_3O_4I$. Amorpher Niederschlag. — $CaC_8H_3O_4I$. Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $BaC_8H_3O_4I$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Jodosoterephthalsäure $C_8H_5O_5I = HO_2C \cdot C_6H_3(IO) \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt 10 g Jodterephthalsäure allmählich in 100 ccm rauchende Salpetersäure ein (ABBES, *B.* **26**, 2953). Beim Aufkochen einer Lösung von 2 g Jodterephthalsäure in 30 ccm 12%iger Schwefelsäure mit einer Lösung von 1 g $KMnO_4$ in 40 ccm Wasser; man fügt 300 ccm siedendes Wasser hinzu und filtriert heiß (A.). — Gelblich. Schmilzt bei 260° unter Zersetzung. — Wird von Phenylhydrazin in der Kälte unter Stickstoffentwicklung reduziert; mit Überschuß von Phenylhydrazin erhält man das neutrale Phenylhydrazinsalz der Jodterephthalsäure. Gibt mit Methylalkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff 2-Jodoso-terephthalsäure-methylester-(4). Oxydiert Anilin bei ca. 80° unter Bildung eines violetten Farbstoffes. — $NH_4C_8H_4O_5I$. Gelbe Nadeln. — $NaC_8H_4O_5I + 2 H_2O$. Nadeln. — $AgC_8H_4O_5I$. Gelber Niederschlag. — $Ca(C_8H_4O_5I)_2$. Körner. Löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser. — $Ba(C_8H_4O_5I)_2$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser.

2-Jod-terephthalsäure-methylester-(4), **2-Jod-terephthal-4-methylestersäure** $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(I) \cdot CO_2H$ (I in ortho-Stellung zu CO_2H). *B.* Neben dem Dimethylester aus Jodterephthalsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (ABBES, *B.* **26**, 2952). Durch Reduktion des 2-Jodoso-terephthalsäure-methylesters-(4) (A.). — Krystalle. F: 186°.

2-Jodoso-terephthalsäure-methylester-(4), **2-Jodoso-terephthal-4-methylestersäure** $C_9H_7O_5I = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(IO) \cdot CO_2H$ (IO in ortho-Stellung zu CO_2H). *B.* Aus Jodosoterephthalsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (ABBES, *B.* **26**, 2954). — Blättchen (aus heißem Alkohol). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther.

Jodterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 2-Jod-terephthalsäure-methylester-(4) aus Jodterephthalsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (ABBES, *B.* **26**, 2952). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 77—78°.

Tetrajodterephthalsäure $C_8H_2O_4I_4 = HO_2C \cdot C_6I_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Hexajodbenzol und niedriger jodierten Terephthalsäuren bei allmählichem Eintragen (unter Umrühren) von 20 g gepulvertem Jod in die auf 100° erhitzte Lösung von 5 g Terephthalsäure in 40 g rauchen-

der Schwefelsäure (100 Tle. geschmolzene Pyroschwefelsäure mit 80% Anhydridgehalt + 55% konz. Schwefelsäure); man erhitzt 4—5 Stdn. unter Umrühren auf 175° (RUPP, *B.* **29**, 1629). — Prismen (aus Eisessig). F: 315—320° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, Äther und Benzol (R.). — Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure entsteht x.x-Dijod-x.x-dijodoso-terephthalsäure (s. u.) (R.). — $CuC_8O_4I_4 + 3H_2O$. Blaugrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser (LÜTJENS, *B.* **29**, 2836). — $Ag_2C_8O_4I_4$ (R.). — $MgC_8O_4I_4 + 6H_2O$. Löslich in Wasser (L.). — $CaC_8O_4I_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (L.). — $SrC_8O_4I_4 + 8H_2O$. Löslich in Wasser (L.). — $BaC_8O_4I_4 + 4H_2O$. Löslich in Wasser (L.). — $CdC_8O_4I_4 + 4H_2O$. Löslich in Wasser (L.).

Dijod-dijodoso-terephthalsäure $C_8H_2O_6I_4 = HO_2C \cdot C_6I_2(IO)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von gepulverter Tetrajodterephthalsäure (S. 850) mit viel überschüssiger rauchender Salpetersäure (D: 1,5) im Wasserbade. Zur Reinigung wird das Natriumsalz dargestellt und dieses durch CO_2 zerlegt (LÜTJENS, *B.* **29**, 2838). — Citronengelbes Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tetrajodterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_6O_4I_4 = C_6I_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Tetrajodterephthalsäure und Methyljodid am Rückflußkühler (LÜTJENS, *B.* **29**, 2837). — Krystalle (aus Xylol). F: 310—312°. Sehr wenig löslich in Äther.

Tetrajodterephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{10}O_4I_4 = C_6I_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Tetrajodterephthalsäure und Äthyljodid am Rückflußkühler (L., *B.* **29**, 2837). — Krystalle (aus Xylol). F: 262,5°.

Tetrajodterephthalsäure-dipropylester $C_{14}H_{14}O_4I_4 = C_6I_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. F: 239° (L., *B.* **29**, 2837).

Tetrajodterephthalsäure-dichlorid $C_8O_2Cl_2I_4 = C_6I_4(COCl)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 12 Tln. Tetrajodterephthalsäure mit 14 Tln. PCl_5 + 10 Tln. $POCl_3$ auf 135° (L., *B.* **29**, 2838). — Krystalle (aus Chloroform). F: 279°. Sehr beständig gegen Natronlauge.

Nitroterephthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Nitro-1.4-dimethyl-benzol durch Kaliumferricyanid und Kalilauge (NOYES, *Am.* **10**, 474, 483). Beim Nitrieren von Terephthalsäure mit Salpeterschwefelsäure (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* **121**, 90; BURKHARDT, *B.* **10**, 145; SKRAUP, BRUNNER, *M.* **7**, 147). — *Darst.* Man trägt 20 g Terephthalsäure in ein Gemisch von 102 ccm Salpetersäure (D: 1,47) und 113 ccm verflüssigter Pyroschwefelsäure ein, erhitzt bis zum Eintreten der Reaktion und dann noch $1^1/_2$ Stdn. im Wasserbade und nachher im Sandbad bis zu beginnendem Sieden, und gießt nach dem Erkalten in Wasser (WEGSCHEIDER, *M.* **21**, 622). — Nadeln (aus heißem Wasser); scheidet sich zuweilen mit $2H_2O$ in Tafeln aus (N.). F: 262—263° (W., *M.* **21**, 623). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (DE LA RUE, M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,87 \times 10^{-2}$ (W., *M.* **23**, 331), der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $2,0 \times 10^{-4}$ (W., *M.* **23**, 634). — Nitroterephthalsäure gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung Azobenzol-tetracarbonsäure-(2.5.2'.5') (Syst. No. 2140) und (nicht rein erhaltene) Hydrazobenzol-tetracarbonsäure-(2.5.2'.5') (HOMOLKA, LÖW, *B.* **19**, 1093). Nitroterephthalsäure wird durch Zinn und Salzsäure (DE LA RUE, M.; BU.; SK., BR.) zu Aminoterephthalsäure reduziert. Nitroterephthalsäure oxydiert Benzylalkohol bei längerem Kochen zu Benzaldehyd, indem sie in Aminoterephthalsäure bezw. deren Dibenzylester übergeht (W., *M.* **21**, 631). Die Reduktion zu Aminoterephthalsäure erfolgt auch beim Erhitzen mit Menthol (W., *M.*, **21**, 635). Gibt bei 4—5-stdg. Erhitzen mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) und 20 Tln. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) auf 180—190° 2.6-Dinitroterephthalsäure (HAEUSSERMANN, MARTZ, *B.* **26**, 2983). Das saure Kaliumsalz der Nitroterephthalsäure liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in Methylalkohol den 1-Methylester (S. 852) und den Dimethylester (W., *M.* **21**, 627; **23**, 410). Beim Erhitzen von Nitroterephthalsäure mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° bilden sich in geringer Menge je nach den Versuchsbedingungen der 4-Methylester (W., *M.* **23**, 409) oder der Dimethylester (W., *M.* **21**, 627). Läßt man eine Lösung von 4 g Nitroterephthalsäure in 30 ccm Methylalkohol mit 25 ccm methylalkoholischem Chlorwasserstoff 19 Stdn. stehen, so erhält man als Hauptprodukt den 4-Methylester (W., *M.* **23**, 409). Hauptsächlich der 4-Methylester (neben etwas Dimethylester) wird auch gebildet, wenn man 10,12 g Nitroterephthalsäure und 50 ccm Methylalkohol in Gegenwart von 5 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. im Wasserbad erhitzt und noch 2 Tage stehen läßt (W., *M.* **23**, 407). Bei $5^1/_4$-stdg. Kochen von 12,23 g Nitroterephthalsäure mit 100 ccm Methylalkohol in Gegenwart von 10 ccm konz. Schwefelsäure bildet sich fast ausschließlich der Dimethylester (W., *M.* **23**, 408). Aus Nitroterephthalsäure und Diazomethan in Äther entstehen der 1-Methylester und der Dimethylester (WEGSCHEIDER, GEHRINGER, *M.* **29**, 529). — $KC_8H_4O_6N + H_2O$. Blättchen. Wird wasserfrei bei 136—137°; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Xylol (W., *M.* **21**, 624). — $Ag_2C_8H_3O_6N$. Mikroskopische Blättchen (BU.; SK., BR.; W.). — $PbC_8H_3O_6N + 3H_2O$. Nadeln. Verliert $2^1/_2$ H_2O bei 100° und wird bei 138° wasserfrei (W., *M.* **21**, 625).

2-Nitro-terephthalsäure-methylester-(1), 2-Nitro-terephthal-1-methylestersäure, (Nitroterephthal-α-methylestersäure, Nitroterephthal-a-methylestersäure; zur Bezeichnung α bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* 16, 141; *B.* 35, 4330) $C_9H_7O_6N$ = $HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus Nitroterephthalsäure und Diazomethan in Äther, neben dem Dimethylester (WEGSCHEIDER, GEHRINGER, *M.* 29, 529). Neben dem Dimethylester beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der Nitroterephthalsäure mit Methyljodid und Methylalkohol (W., *M.* 23, 410). Durch Halbverseifung des Dimethylesters mit Kalilauge oder Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung (W., *M.* 23, 406, 410, 412). — Mikroskopische Säulen (aus Benzol oder Wasser). Krystallwasserfrei; F: 174—175,5°; ist in Wasser weniger löslich als der 4-Methylester (W., *M.* 23, 405, 406). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,7\times10^{-4}$ (W., *M.* 23, 332). — Durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure im Wasserbade entsteht der 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(1) (W., *M.* 28, 822).

2-Nitro-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Nitro-terephthal-4-methylestersäure, (Nitroterephthal-β-methylestersäure, Nitroterephthal-b-methylestersäure; zur Bezeichnung β bezw. b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* 16, 141; *B.* 35, 4330) $C_9H_7O_6N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei 30-stdg. Erhitzen von 5 g Nitroterephthalsäure mit 30 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (WEGSCHEIDER, *M.* 23, 409). Bei 19-stdg. Stehen von 4 g Nitroterephthalsäure mit 30 ccm Methylalkohol und 25 ccm mit HCl gesättigtem Methylalkohol (W., *M.* 23, 409). Neben etwas Dimethylester beim Erhitzen von 10,12 g Nitroterephthalsäure mit 50 ccm Methylalkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure (W., *M.* 23, 407). — Nadeln oder derbe Krystalle (aus Benzol). Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 133,5—135°, die krystallwasserhaltige teilweise schon unterhalb 80°. Ist in Wasser leichter löslich als der 1-Methylester (W., *M.* 23, 405, 407). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,9\times10^{-2}$ (W., *M.* 23, 332). — Durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure im Wasserbad entsteht der 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4) (W., *M.* 28, 820).

Dimethylester $C_{10}H_9O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Nitroterephthalsäure und Methylalkohol allein oder in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure (WEGSCHEIDER, *M.* 21, 627; 23, 407). Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der Nitroterephthalsäure mit Methyljodid und Methylalkohol (W., *M.* 21, 627; 23, 410). Beim Kochen des Silbersalzes der Nitroterephthalsäure mit Methyljodid (AHRENS, *B.* 19, 1636). Aus Nitroterephthalsäure-dichlorid und Methylalkohol (H. MEYER, *M.* 22, 781). — *Darst.* Man kocht 12,23 g Nitroterephthalsäure mit 100 ccm Methylalkohol und 10 ccm konz. Schwefelsäure $5^1/_4$ Stdn., dampft dann rasch auf die Hälfte ein und kühlt ab, worauf der Dimethylester auskrystallisiert (W., *M.* 23, 408). — Säulen oder Platten (aus Äther), Spieße (aus schwefelsäurehaltigem Methylalkohol). Triklin pinakoidal (HLAWATSCH, *M.* 21, 628; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 733). F: 73—74° (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* 87, 1269), 74—75° (W., *M.* 21, 628). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Petroläther (W., *M.* 21, 628). — Liefert bei der Reduktion den Aminoterephthalsäure-dimethylester (A.; C., MC CA.). Gibt bei der Halbverseifung in methylalkoholischer Lösung mit Kalilauge als Hauptprodukt den 1-Methylester, daneben wenig 4-Methylester und Nitroterephthalsäure (W., *M.* 23, 411). Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße methylalkoholische Lösung den 1-Methylester (W., *M.* 23, 412).

Dipropylester $C_{14}H_{17}O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die im Wasserbade erhitzte Lösung von Nitroterephthalsäure in Propylalkohol (WEGSCHEIDER, *M.* 21, 630). — Öl. Kp_{18}: 228—230° (korr.).

Dichlorid $C_8H_3O_4NCl_2 = C_6H_3(NO_2)(COCl)_2$. *B.* Aus Nitroterephthalsäure und $SOCl_2$ beim Kochen (H. MEYER, *M.* 22, 781). — Sirup.

Diamid $C_8H_7O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Terephthalsäurediamid mit rauchender Salpetersäure (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* 121, 90). — Prismen.

3.6-Dichlor-2-nitro-terephthalsäure $C_8H_3O_6NCl_2 = HO_2C\cdot C_6HCl_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.5-Dichlor-terephthalsäure bei kurzem Kochen der wäßr. Lösung von 2.5-Dichlor-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure mit 20%iger Salpetersäure (LEVY, ANDREOCCI, *B.* 21, 1467, 1961). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 225—226° unter Verkohlung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $(NH_4)_2C_8HO_6NCl_2$ (bei 100°). Orangerote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CaC_8HO_6NCl_2 + 3\,H_2O$. Orangerote Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_7O_6NCl_2 = C_6HCl_2(NO_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-nitroterephthalsäure und Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (LEVY, ANDREOCCI,

B. **21**, 1962). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). Schmilzt bei 207—208° unter Zersetzung.

5-Chlor-2-brom-x-nitro-terephthalsäure (?) $C_8H_3O_6NClBr = HO_2C \cdot C_6HClBr(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 g 5-Chlor-2-brom-terephthalsäure (?) (S. 849) mit 6 g rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, WOLFIEN, *J. pr.* [2] **39**, 411). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt gegen 300°. Beginnt über 200° zu sublimieren. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol. — $BaC_8HO_6NClBr + H_2O$.

3.6-Dibrom-2-nitro-terephthalsäure $C_8H_3O_6NBr_2 = HO_2C \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-cuminsäure und Salpetersäure (D: 1,12) bei 180° im geschlossenen Rohr (FILETI, CROSA, *G.* **21** I, 36). — Tafeln (aus Wasser). F: 257—258°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol.

5.6-Dibrom-2-nitro-terephthalsäure $C_8H_3O_6NBr_2 = HO_2C \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dibrom-cuminsäure mit Salpetersäure (D: 1,12) im geschlossenen Rohr auf 180° (FILETI, CROSA, *G.* **21** I, 40). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 280—281° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

2.3-Dinitro-terephthalsäure $C_8H_4O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 2.3-Dinitro-1.4-dimethyl-benzol oder 2.3-Dinitro-p-toluylsäure mit 20 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) im geschlossenen Rohr auf 170° (HAEUSSERMANN, MARTZ, *B.* **26**, 2982). — Glasglänzende Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt oberhalb 290° unter Zersetzung. Verpufft bei raschem Erhitzen.

2.5-Dinitro-terephthalsäure $C_8H_4O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dinitro-1.4-dimethyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,5) auf 170° oder besser von 2.5-Dinitro-p-toluylsäure mit derselben Salpetersäure auf 140° (HAEUSSERMANN, MARTZ, *B.* **26**, 2984). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. — $BaC_8H_2O_8N_2$ (bei 100°). Fleischfarbenes Pulver. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_8N_2 = C_6H_2(NO_2)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absol.-alkoh. Lösung von 2.5-Dinitro-terephthalsäure (HAEUSSERMANN, MARTZ, *B.* **26**, 2984). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2.6-Dinitro-terephthalsäure $C_8H_4O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-1.4-dimethyl-benzol oder 3.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure und Salpetersäure (D: 1,5) im geschlossenen Rohr bei 170° bezw. 140° (HAEUSSERMANN, MARTZ, *B.* **26**, 2983). Bei 4—5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Nitroterephthalsäure mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) und 20 Tln. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) auf 180—190° (H., M., *B.* **26**, 2983). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 255° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Wasser (H., M., *B.* **26**, 2983). — Liefert in absol.-alkoh. Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff den 4-Äthylester (H., M., *B.* **28**, 81; vgl. *B.* **26**, 2983). — $BaC_8H_2O_8N_2$ (bei 100°). Niederschlag (H., M., *B.* **26**, 2983).

4-Äthylester $C_{10}H_8O_8N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ (Ring mit NO_2 oben und unten). *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine im Wasserbade erhitzte absol.-alkoh. Lösung von 2.6-Dinitro-terephthalsäure (HAEUSSERMANN, MARTZ, *B.* **26**, 2983; vgl. *B.* **28**, 81). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser.

Derivate von Schwefelanalogen der Terephthalsäure.

Benzol-carbonsäure-(1)-thiocarbonsäureamid-(4), Monothioterephthalsäure-monoamid, Thioterephthalamidsäure $C_8H_7O_2NS = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(SH){:}NH$. *B.* Durch Anlagerung von H_2S an p-Cyan-benzoesäure (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3222). — Krystalle (aus Aceton). F: 247°.

Dithioterephthalsäure $C_8H_6O_2S_2 = HS \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$. *B.* Beim Zerlegen von Terephthalsäure-diphenylester mit einer alkoh. Lösung von Kaliumhydrosulfid (SCHREDER, *B.* **7**, 708). — Amorph. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Dithioterephthalsäure-diamid, Dithioterephthalamid $C_8H_8N_2S_2 = C_6H_4(CS \cdot NH_2)_2$ bezw. $C_6H_4[C(SH){:}NH]_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Terephthalsäure-dinitril in alkoh. Ammoniak mit H_2S (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1430). — Gelbes Pulver. Schmilzt bei 263°, zersetzt sich aber teilweise schon vorher in H_2S und Terephthalsäure-dinitril. Unlöslich in Alkohol. — Durch Kochen mit Natronlauge entsteht Terephthalsäure.

2. Dicarbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. ***Phenylmalonsäure*** $C_9H_8O_4 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Destillation von Phenyloxalessigsäure-diäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bei *20—40 mm Druck; man verseift ihn durch Erwärmen mit wenig Wasser und alkoh.* Natriumäthylat (W. WISLICENUS, *B.* **27**, 1093). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 152—153° unter Zerfall in Phenylessigsäure und CO_2. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in $CHCl_3$, CS_2, Ligroin und Benzol. — $Na_2C_9H_6O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in verd. Alkohol. — $CuC_9H_6O_4 + 5H_2O$. Blaue Nadeln (aus Wasser). — $Ag_2C_9H_6O_4$. Käsiger Niederschlag, der unter der Mutterlauge blättrig-krystallinisch wird. — $CaC_9H_6O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe bei der Säure. — Geruchlose Flüssigkeit; siedet an der Luft nicht ganz unzersetzt gegen 285°; Kp_{14}: 170—172° (WISLICENUS, *B.* **27**, 1093); Kp_{10}: 158—159° (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 1214); Kp_{9-10}: 150—153° (PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1015).

Phenylmalonsäure - äthylester - amid, Phenylmalonamidsäure - äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben einer geringen Menge einer Verbindung (Diamid?), die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimiert, bei mehrstündigem Erhitzen von Phenylmalonsäure-diäthylester mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 100° (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **29**, 2602). — Nädelchen (aus siedendem Benzol). F: 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Phenylmalonsäure-mononitril, Phenylcyanessigsäure $C_9H_7O_2N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer äther. Lösung des Phenylcyanessigsäure-äthylesters (s. u.) mit Natronlauge (HESSLER, *Am.* **32**, 127). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 92°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt bei 150—160° in Benzylcyanid und CO_2.

Phenylmalonsäure - äthylester - nitril, Phenylcyanessigsäure - äthylester $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylcyanid, Kohlensäurediäthylester und Natrium in Alkohol (HESSLER, *Am.* **32**, 120). — Farbloses Öl. Kp_{20}: 165,5°; Kp_{760}: 275° (geringe Zersetzung). D^{22}: 1,09. Unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln. — Wird durch kalte verd. Säuren nicht angegriffen; leicht löslich in wäßr. Alkalien, die erst allmählich verseifen. — $NaC_{11}H_{10}O_2N$. Weißes hygroskopisches Pulver.

Phenylmalonsäure-amid-nitril, Phenylcyanacetamid $C_9H_8ON_2 = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf Phenylcyanessigsäure-äthylester (HESSLER, *Am.* **32**, 122). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 147°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem absol. Alkohol.

Phenylmalonsäure-dinitril $C_9H_6N_2 = C_6H_5\cdot CH(CN)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylcyanacetamid mit PCl_5 in evakuiertem Gefäß (HESSLER, *Am.* **32**, 123). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68—69°; Kp_{21}: 152—153°; schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther (H., *Am.* **32**, 123). — Wird durch Alkalien nur schwer verseift (H., *Am.* **32**, 124). Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig eine weiße amorphe Verbindung $(C_9H_5N_2)_x$ (?), F: 210—230° (Zers.), die auch aus dem Natriumsalz des Dinitrils in Chloroform mit 1 At.-Gew. Brom entsteht (H., *Am.* **39**, 67, 69, 71). Bei der spontanen Zersetzung des Silbersalzes entstehen das dimere und das trimere Phenylmalonsäure-dinitril sowie eine bei 210—215° (Zers.) schmelzende Verbindung, die fast dieselben Eigenschaften besitzt wie die bei 210—230° (Zers.) schmelzende (H., *Am.* **39**, 64, 69). — $NaC_9H_5N_2$. *B.* Bei Einw. von Natrium auf eine mit 1 Tropfen Alkohol versetzte absol.-äther. Lösung des Dinitrils (H., *Am.* **32**, 125). Weißer Niederschlag. — $AgC_9H_5N_2$. Weißer Niederschlag. Sehr unbeständig (H., *Am.* **32**, 125; **39**, 64).

Dimeres Phenylmalonsäure-dinitril $C_{18}H_{12}N_4$, vielleicht $C_6H_5\cdot C(CN)(CH{:}NH)\cdot C(C_6H_5)(CN)_2$. *B.* Bei der spontanen Zersetzung des Silbersalzes des Phenylmalonsäure-dinitrils, neben anderen Produkten (HESSLER, *Am.* **39**, 65). — Platten mit 1 Mol. Benzol (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt benzolhaltig bei 67—68°; verliert an der Luft das Krystallbenzol. Farblose benzolfreie Krystalle (aus Äther + Ligroin); F: 87—88°; leicht löslich in Alkohol, Äther; löslich in kaustischen Alkalien. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Nickelspatel unter Bildung roter Dämpfe. Liefert in absol. Äther mit Natrium ein gelbes Salz. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig eine Verbindung $(C_9H_5N_2)_x$ (?) (s. o.). — $AgC_{18}H_{11}N_4$. Weißer Niederschlag.

Verbindung $C_{20}H_{16}N_4$. *B.* Bei Einw. von C_2H_5I auf das Silbersalz des dimeren Phenylmalonsäure-dinitrils (HESSLER, *Am.* **39**, 72). — Platten (aus Äther + Ligroin). F: 101—102°.

Verbindung $C_{22}H_{20}N_4$. *B.* Durch Einw. von Butyljodid auf das Silbersalz des dimeren Phenylmalonsäure-dinitrils (HESSLER, *Am.* **39**, 72). — Platten (aus Äther + Ligroin). F: 79—80°.

Trimeres Phenylmalonsäure-dinitril $(C_9H_6N_2)_3$. *B.* Bei der spontanen Zersetzung des Silbersalzes des monomeren Phenylmalonsäure-dinitrils, neben anderen Produkten (HESSLER, *Am.* **39**, 67). — Amorphes Pulver. F: 147—148°. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig eine Verbindung $(C_9H_5N_2)_x$ (?) (S. 854).

Phenylbrommalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_4Br = C_6H_5\cdot CBr(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Phenylmalonsäure-diäthylester bei 140—150° (WHEELER, JOHNSON, *Am. Soc.* **24**, 688). — Öl. Kp_{20}: 192°; Kp_{11}: 177—181°.

2.4-Dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäureester und 1 Mol.-Gew. 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in Alkohol beim Erwärmen (v. RICHTER, *B.* **21**, 2473). — Dicke Prismen. F: 51°; sehr leicht löslich in warmem Alkohol oder Äther; löst sich in verd. Alkalien mit intensiv rotbrauner Farbe und wird daraus durch Säuren, auch CO_2, gefällt (v. R.). Optische Absorption des Kaliumsalzes in Alkohol: HANTZSCH, PICTON, *B.* **42**, 2121. — Beim Erwärmen der Natriumverbindung mit 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in Alkohol entsteht Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-essigsäure-äthylester (v. R.). — $NaC_{13}H_{13}O_8N_2$. Rotbraune Prismen (aus Alkohol). Bei 100° unverändert; löslich in Wasser und Alkohol (rotbraun) (H., P.).

3.5-Dichlor-2.4- oder 2.6-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{12}O_8N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 20-stdg. Stehen von 35,6 g Malonester mit Natriumäthylat (5 g Natrium, 200 ccm Alkohol) und 30 g 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol in 60 ccm Benzol (JACKSON, LAMAR, *Am.* **18**, 675). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). F: 101°. Vermag in der Hitze zu explodieren. Schwer löslich in CS_2 und Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol. — Beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,44) entsteht eine Dichlor-dinitro-phenylessigsäure (S. 459). Beim kurzen Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) entsteht das Nitrit $(O_2N)_2C_6HCl_2\cdot C(O\cdot NO)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1141). Natronlauge spaltet Chlor ab.

[Trichlor-dinitro-phenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{11}O_8N_2Cl_3 = (O_2N)_2C_6Cl_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht in schlechter Ausbeute beim Stehen von Natriummalonester in Alkohol mit 2.4.5.6-Tetrachlor-1.3-dinitro-benzol in Benzol (JACKSON, CARLTON, *Am.* **31**, 381). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, CS_2, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Ligroin. Ist weder in wäßr., noch in alkoh. Natronlauge löslich.

5-Brom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{13}O_8N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl.: JACKSON, ROBINSON, *Am.* **11**, 556; J., *B.* **22**, 1232. — *B.* Entsteht neben Tartronsäureester durch Eintragen einer alkoh. Lösung von Natriummalonester (16 g Malonester, 100—125 ccm Alkohol, 2,3 g Natrium) in eine konz. Benzollösung von 20 g 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol und Stehenlassen (JACKSON, ROBINSON, *Am.* **11**, **94**, 543). — Blaßgelbe flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 75—76°; explodiert bei höherer Temp.; unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, in $CHCl_3$, Äther, Benzol, Eisessig (J., R., *Am.* **11**, 98). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (D: 1,44) in CO_2, Alkohol und 5-Brom-2.4-dinitro-phenylessigsäure (J., R., *Am.* **11**, 548). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) das Nitrit $(O_2N)_2C_6H_2Br\cdot C(O\cdot NO)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1141) (J., BENTLEY, *Am.* **14**, 358). Mit Anilin entsteht 4.6-Dinitro-3-anilino-phenylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 1908) (J., R., *Am.* **11**, 102). — Salze: J., R., *Am.* **11**, 99ff. $NaC_{13}H_{12}O_8N_2Br$. Dunkelblutrotes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Wird durch CO_2 zerlegt. — $Cu(C_{13}H_{12}O_8N_2Br)_2 + HO\cdot CuC_{13}H_{12}O_8N_2Br$. Dunkelgoldgelbe krystalline Fällung. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther. Gegen CO_2 beständig.

3.6- oder 5.6-Dibrom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{12}O_8N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man vermischt 20 g Malonester mit der Lösung von 3 g Natrium in 100—150 ccm Alkohol und fügt 15 g 2.4.5.6-Tetrabrom-1.3-dinitro-benzol, vermischt mit 20—30 ccm Benzol, hinzu (JACKSON, BANCROFT, *Am.* **12**, 296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Wäßr. Lösungen von NaOH, K_2CO_3 und NH_3 lösen mit roter Farbe bei Gegenwart von etwas Alkohol. — Wird von Zinn und alkoh.-wäßr. Salzsäure zu 4-Brom-6-amino-oxindol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3427) reduziert. Mit 2 Mol. Anilin bei 100° entsteht ein bei 127° schmelzender Brom-dinitro-anilino-phenylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 1908).

Br
$H_2N\cdot C_6H_2\begin{matrix}-CH_2\\-NH\end{matrix}>CO$

5-Brom-2.4-dinitro-phenylbrommalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{12}O_8N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Eisessiglösung von 5-Brom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester mit Brom (JACKSON, SOCH, *Am.* **18**, 140). — Prismen

(aus Alkohol). F: 72—73°. Unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin, sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig, CS_2.

[Jod-dinitro-phenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{13}O_8N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Natriummalonester mit 2.4.6-Trijod-1.3-dinitrobenzol in Alkohol, neben einem Dijod-dinitro-benzol (Bd. V, S. 270) und anderen Produkten (JACKSON, LANGMAID, *Am.* **32**, 305). — Gut ausgebildete gelbe Platten (aus Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Äther. Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, CS_2, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen mit gelber Farbe; Natronlauge gibt eine rote Lösung.

2.4.6-Trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{13}O_{10}N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 10 g Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in Benzol und Natriummalonester (14 g Malonester und 2,1 g Natrium in Alkohol) (JACKSON, SOCH, *Am.* **18**, 134; vgl. HANTZSCH, PICTON, *B.* **42**, 2126).

a) Labile Form. Vierseitige farblose Tafeln (aus Alkohol); F: 58°; sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (J., S.; J., PHINNEY, *Am.* **21**, 419). Diese Form konnte nicht wieder erhalten werden (J., PH.).

b) Stabile Form. Weiße, vier- oder sechsseitige, schiefwinkelige Platten (aus Alkohol) (J., PH.). F: 63° (H., PI.), 64° (J., PH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser (J., PH.).

2.4.6-Trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester färbt sich an der Luft (J., PH.), bezw. am Licht (H., PI.) durch oberflächliche Zersetzung gelb. Löst sich in Benzol, Chloroform u. dgl. farblos; die lichthellrote Farbe der alkoh. Lösung verschwindet durch etwas HCl (H., PI.). Vermag in der Hitze zu explodieren (J., PH.). Gibt mit Alkalien dunkelrote Salze (J., PH.). — Bei kurzem Erhitzen mit konz. Salpetersäure entsteht das Nitrit des 2.4.6 Trinitro-phenyltartronsäure-diäthylesters $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot C(O \cdot NO)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1141); bei längerer Behandlung mit mehr Salpetersäure der Trinitrophenyltartronsäureester selbst (J., PH.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (D: 1,44) entsteht 2.4.6-Trinitro-phenylessigsäure (J., PH.). — Ammoniumsalz. Braune, mikroskopische, haarähnliche, stark glänzende Krystalle. Zersetzt sich unter 100°; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton (J., PH., *Am.* **21**, 424). — $NaC_{13}H_{12}O_{10}N_3$. Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol + Benzol); leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol (J., S., *Am.* **18**, 134). Bleibt bei 100° unverändert; die rotbraune Lösung in Wasser zersetzt sich langsam; die tiefviolette Lösung in Alkohol ist viel beständiger (H., PI., *B.* **42**, 2127). — $Cu(C_{13}H_{12}O_{10}N_3)_2$. Braunrotes Pulver. Unlöslich in Wasser; sehr hygroskopisch; explosiv (J., PH.). — $AgC_{13}H_{12}O_{10}N_3$. Dunkelbraune Flocken. Löslich in viel Wasser und Benzol mit rotbrauner, in Alkohol, Pyridin und Anilin mit tiefvioletter Farbe; die Lösungen zersetzen sich, wie das feste Salz, unter Abscheidung von Silber (H., PI.). Das Silbersalz gibt mit C_2H_5I ein braunrotes Öl, das sich in die orangegelbe Verbindung $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(O \cdot C_2H_5)_2$ (?) (s. u.) verwandelt (H., PI.). — $Ba(C_{13}H_{12}O_{10}N_3)_2$. Roter Niederschlag. Hygroskopisch; explodiert bei 120°; unlöslich in Wasser (J., PH.). — $Zn(C_{13}H_{12}O_{10}N_3)_2$. Braunrotes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser; explosiv (J., PH.).

Verbindung $C_{15}H_{17}O_{10}N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(O \cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Aus dem durch Einw. von C_2H_5I auf das Silbersalz des 2.4.6-Trinitro-phenylmalonsäure-diäthylesters entstehenden braunroten öligen Körper bei längerem Aufbewahren im Exsiccator (HANTZSCH, PICTON, *B.* **42**, 2128). — Orangegelbe Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 81°. Liefert gelbe Lösungen in allen Flüssigkeiten. Sehr beständig. Schwer und nicht glatt verseifbar.

3-Brom-2.4.6-trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{12}O_{10}N_3Br = (O_2N)_3C_6HBr \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Äthan-$\alpha.\alpha.\beta.\beta$-tetracarbonsäure-tetraäthylester durch Versetzen einer warmen Lösung von 10 g 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol in 100 ccm Benzol mit einem Gemisch aus 10,6 g Malonester und Natriumäthylat (1,7 g Natrium, 75 ccm Alkohol) und Stehenlassen (JACKSON, MOORE, *Am.* **12**, 9). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in Benzol, CS_2, Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton (J., M.). Löst sich in kohlensauren Alkalien (J., M.). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,44) 3-Brom-2.4.6-trinitro-toluol (J., M.). Kurzes Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) führt zum Nitrit des 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenyltartronsäure-diäthylesters $(O_2N)_3C_6HBr \cdot C(O \cdot NO)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, während bei längerem Erwärmen der Diäthylester selbst entsteht (J., BENTLEY, *Am.* **14**, 336, 345). Die Reaktion mit Natriummalonester führt zu symm. Trinitro-m-phenylendimalonsäure-tetraäthylester (S. 999) (J., M.). Mit Anilin entsteht 2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 1908) (J., B.). — $NaC_{13}H_{11}O_{10}N_3Br$. Schwärzlichrot, amorph. Mit dunkelroter Farbe löslich in Alkohol, Wasser, Aceton, unlöslich in Ligroin, Benzol (J., M.).

2.4.6-Trinitro-phenylbrommalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{12}O_{10}N_3Br = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von 2.4.6-Trinitro-phenylmalon-

säure-diäthylester mit Brom (JACKSON, SOCH, *Am.* **18**, 138). — Tafeln (aus Alkohol). F: 85—86°. Unlöslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Benzol. Wird von Soda nicht angegriffen.

2. ***2-Carboxy-phenylessigsäure, Phenylessigsäure-o-carbonsäure, Homo-o-phthalsäure, Homophthalsäure***[1]) (Isuvitinsäure) $C_9H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben o-Phenylendiessigsäure und Phthalsäure bei der Oxydation des bei 135° schmelzenden 2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 971) in Eisessig mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 76). Durch Oxydation von Inden C_9H_8 mit 6%iger $KMnO_4$-Lösung (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 29; vgl. dagegen WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 937). Man versetzt eine äther. Lösung von Hydrindon-(2) (Bd. VII, S. 363) mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung in kleinen Anteilen (J. WISLICENUS, BENEDIKT, *A.* **275**, 354). Man behandelt 2-Oximino-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 694) mit PCl_5 in Äther, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und behandelt es mit Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1082). Homophthalsäure entsteht bei Einw. von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160—180° auf den Methyläther (Syst. No. 1073) oder das Lacton (Syst. No. 2463) der 2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-oxy-äthyl]-benzoesäure (ZINCKE, NEUMANN, *A.* **278**, 198). Man erhitzt Phthalid (Syst. No. 2463) mit KCN auf 180—185° 3—4 Stdn., fällt mit Salzsäure Benzylcyanid-o-carbonsäure (S. 859) aus und kocht diese mit überschüssiger Natronlauge (W. WISLICENUS, *A.* **233**, 102, 106). Entsteht neben anderen Produkten beim Schmelzen des in Alkohol löslichen Anteiles vom Gummigutt-Harz (eingetrockneter Milchsaft von Garcinia Morella Desr.) (Syst. No. 4745) mit Ätzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **138**, 68; *J.* **1866**, 628; SCHREDER, *M.* **6**, 168; vgl. auch BARTH, *B.* **11**, 852 Anm.; TASSINARI, *G.* **26** II, 249). — *Darst.* Man kocht 10 g wasserfreie Phthalonsäure $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ mit 2 g rotem Phosphor, 12 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und 3 ccm Wasser etwa 4—6 (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3258 Anm. 1) Stdn., fügt dann zur noch heißen Lösung 15—18 ccm Wasser, kocht, bis sich alle Säure gelöst hat, und filtriert heiß, worauf Homophthalsäure auskrystallisiert (GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 375). — Zur Reinigung krystallisiert man erst aus Eisessig, dann aus Wasser und erhält so Prismen oder schief zugespitzte Blättchen von Glasglanz (W. WI.). Homophthalsäure ist sehr krystallisationsfähig (HL., BAR.). F: 175° (SCHR.), 175,5° (BAM., L.), 175—177° (PE., RO.); schmilzt, mäßig schnell erhitzt, bei 180—181° (DIE., M.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwerer in Äther, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol (W. WI.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}9 \times 10^{-4}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1337). — Homophthalsäure geht beim Schmelzen (W. WI.) oder beim Erhitzen auf 190° (GR., TR.) in ihr Anhydrid $C_6H_4 \langle {CH_2-CO \atop CO-O} \rangle$ (Syst. No. 2479) über, das auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht (W. WI.). Beim Erhitzen der Homophthalsäure auf 210—230° bildet sich 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid $OC \langle {C_6H_4 \atop O} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619) (GR., TR.). Homophthalsäure liefert mit schmelzendem Kali o-Toluylsäure und bei längerem Kochen mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Phthalsäure (SCHREDER, *M.* **6**, 169). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat: DALY, *C.* **1907** II, 67. Das Calciumsalz gibt beim Glühen mit Natronkalk Toluol (W. WI.). Durch Eindampfen von Homophthalsäure mit wäßr. Ammoniak und trockne Destillation des Rückstandes erhält man das Imid $C_6H_4 \langle {CH_2-CO \atop CO-NH} \rangle$ (1.3-Dioxy-isochinolin, Syst. No. 3137) (GABRIEL, *B.* **19**, 1654); entsprechend entsteht mit Methylamin das Methylimid (Syst. No. 3221) (GA., *B.* **19**, 2365) und mit Äthylamin das Äthylimid (PULVERMACHER, *B.* **20**, 2493). Esterifizierung: WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 916, 937. Das neutrale Kaliumsalz der Homophthalsäure liefert mit o-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Acetanhydrid 2'-Nitro-stilben-2.α-dicarbonsäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (S. 947); analoge Reaktion tritt mit 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd ein (PSCHORR, *B.* **39**, 3115). Homophthalsäure gibt mit Phthalsäureanhydrid und Natriumacetat bei 180—190° Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 1344) und Hydrodiphthalid[2]) (Syst. No. 2768) (EPHRAIM, *B.* **24**, 2821, 2826).

Salze. $KC_9H_7O_4$. Krystalle (WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 945). — $Ag_2C_9H_6O_4$. Amorpher Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser; unveränderlich am Licht (HL., BAR.; W. WI.). — $CaC_9H_6O_4 + 2H_2O$. Kugelige Aggregate (HL., BAR.). Schwer lösliches

[1]) In diesem Handbuch werden die vom Namen „Homophthalsäure" abgeleiteten Namen nach nebenstehendem Schema beziffert. [Schema: Benzolring mit Positionen 1–6; 1: $-CO_2H$; 2: $-CH_2 \cdot CO_2H$ (α)]

[2]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von RUGGLI, R. E. MEYER, *Helvetica chimica Acta* **5**, 28; *C.* **1922** I, 1036.

Krystallpulver (W. Wi.). — $BaC_9H_6O_4$. Glänzende Schüppchen (Hl., Bar.). — $Cd(C_9H_7O_4)_2 + 5H_2O$. Kurze Prismen (Hl., Bar.).

Phenylessigsäure-o-carbonsäuremethylester, Homophthalsäure-methylester-(1), Homophthal-1-methylestersäure (Homophthal-a-methylestersäure; zur Bezeichnung a vgl. Wegscheider, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen des sauren homophthalsauren Kaliums mit Methyljodid im Einschmelzrohr auf 100°, neben dem Dimethylester (Wegscheider, Glogau, *M.* **24**, 945). Bildet sich auch bei der Halbverseifung des Homophthalsäure-dimethylesters durch längeres Kochen mit 1 Mol.-Gew. methylalkoh. Kalilauge (W., G., *M.* **24**, 948). Neben dem Dimethylester aus Homophthalsäure in absol.-äther. Lösung mittels Diazomethans (W., G., *M.* **24**, 947). — Tafeln (aus Benzol). F: 143—145° (W., G.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Benzol, schwer in Petroläther und kaltem Wasser (W., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}34 \times 10^{-5}$ (Süss, *M.* **26**, 1337). Erleidet bei 100° allmählich Zersetzung (W., G.). — Liefert bei längerer Einw. von wäßr. Ammoniak in der Kälte Homophthalsäure-amid-(1) (Phenyl-essigsäure-o-carbonsäureamid), während mit alkoh. Ammoniak bei 140° Verseifung eintritt (W., G., *M.* **24**, 956).

2-Carboxy-phenylessigsäuremethylester, Phenylessigsäuremethylester-o-carbonsäure, Homophthalsäure-methylester-(2), Homophthal-2-methylestersäure (Homophthal-b-methylestersäure; zur Bezeichnung b vgl. Wegscheider, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Homophthalsäure in absolutmethylalkoholischer Lösung durch Stehenlassen mit methylalkoholischer Salzsäure (Wegscheider, Glogau, *M.* **24**, 939). Beim Kochen der Homophthalsäure oder ihres Anhydrids mit Methylalkohol am Rückflußkühler (W., G., *M.* **24**, 940), ferner, neben dem Dimethylester, bei Einw. von Methyljodid auf neutrales homophthalsaures Silber bei Gegenwart von Methylalkohol (W., G., *M.* **24**, 944). — Kompakte Aggregate (aus äther. Lösung mit Petroläther), Tafeln (aus Äther). F: 96—98°; leicht löslich in Äther, Methylalkohol und Benzol, schwer in warmem Petroläther und siedendem Wasser, durch welches teilweise Verseifung erfolgt (W., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7{,}64 \times 10^{-5}$ (Süss, *M.* **26**, 1338). — Liefert bei längerer Einw. von konz. wäßr. Ammoniak in der Kälte Homophthalsäure-amid-(2) (Phenylessigsäureamid-o-carbonsäure) (W., G.).

Homophthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung der Homophthalsäure (Wegscheider, Glogau, *M.* **24**, 938). Bei Einw. von Methyljodid auf homophthalsaures Silber in der Wärme (W., G.), ferner durch Erhitzen von saurem homophthalsaurem Kalium mit Methylalkohol und Methyljodid im Einschmelzrohr auf 100°, neben a- und b-Methylestersäure (W., G.), ferner aus Homophthalsäure in absolut-ätherischer Lösung mit Diazomethan, neben wenig a-Methylestersäure (W., G.). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 39—42°. Kp_{16}: 169—174°; leicht löslich in Äther, Methylalkohol und Benzol (W., G.). — Liefert bei der Halbverseifung mit methylalkoholischer Kalilauge Homophthal-a-methylestersäure (W., G.). Kondensiert sich in äther. Lösung mit Methylformiat in Gegenwart von Natrium zu α-Oxymethylen-homophthalsäure-dimethylester (Syst. No. 1337) (Dieckmann, Meiser, *B.* **41**, 3261).

Phenylessigsäure-o-carbonsäureäthylester, Homophthalsäure-äthylester-(1), Homophthal-1-äthylestersäure (Homophthal-a-äthylestersäure; zur Bezeichnung a vgl. Wegscheider, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Homophthalsäure-diäthylester mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler (Wegscheider, Glogau, *M.* **24**, 950). — Nadeln (aus Benzol). F: 111—113°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Benzol. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}6 \times 10^{-5}$ (Süss, *M.* **26**, 1339).

2-Carboxy-phenylessigsäureäthylester, Phenylessigsäureäthylester-o-carbonsäure, Homophthalsäure-äthylester-(2), Homophthal-2-äthylestersäure (Homophthal-b-äthylestersäure; zur Bezeichnung b vgl. Wegscheider, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Stehen einer absolut-äthylalkoholischen Lösung der Homophthalsäure mit alkoh. Salzsäure neben etwas Diäthylester (Wegscheider, Glogau, *M.* **24**, 949). Wurde erhalten aus Benzylcyanid-o-carbonsäure (S. 859) und Alkohol in Gegenwart von Eisessig und Zink (W. Wislicenus, *A.* **233**, 105). — Feine Nadeln (aus Wasser). F: 107—108° (W. Wi.; We., Gl.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Benzol (W. Wi.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7{,}08 \times 10^{-5}$ (Süss, *M.* **26**, 1339).

Homophthalsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus homophthalsaurem Silber und C_2H_5I bei 100° (Gabriel, *B.* **20**, 2500), in der Kälte (Wegscheider, Glogau, *M.* **24**, 950). Beim Stehen von Homophthalsäure mit alkoh. Salzsäure (Ga.). — Dickflüssig. Kp: 291,5—292,5° (Ga.). — Beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. äthylalkoh.

Kalilauge entsteht Homophthalsäure-äthylester-(1) (W., GL.). Kondensiert sich in äther. Lösung mit Äthylformiat in Gegenwart von Natrium zu α-Oxymethylen-homophthalsäure-diäthylester (Syst. No. 1337) (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3259).

Phenylessigsäure-o-carbonsäureamid, Homophthalsäure-amid-(1), Homophthal-1-amidsäure $C_9H_9O_3N = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch längere Einw. von kaltem wäßr. Ammoniak auf Homophthalsäure-methylester-(1) (S. 858) in geringer Ausbeute (WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 956). Aus Homophthalimid (1.3-Dioxy-isochinolin, Syst. No. 3137) und Kalilauge (W., GL., *M.* **24**, 957; vgl. GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 2504). — F: 230° (Beginn der Zersetzung bei ca. 190°) (W., GL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,0\times 10^{-5}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1339).

2-Carboxy-phenacetamid, Phenacetamid-o-carbonsäure, Homophthalsäure-amid-(2), Homophthal-2-amidsäure $C_9H_9O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Oximino-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 694) und konz. Schwefelsäure bei 0° (PETERS, *B.* **40**, 240). Aus Homophthalsäure-methylester-(2) (S. 858) mit bei —2° gesättigtem wäßr. Ammoniak (WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 952). Man trägt allmählich Benzylcyanid-o-carbonsäure (s. u.) in 10 Tle. konz. Schwefelsäure ein, erwärmt $^1/_2$ Stde. auf 70° und fällt dann mit Wasser (GABRIEL, *B.* **20**, 1203). Durch Erwärmen von Homophthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit $6^0/_0$igem wäßr. Ammoniak (W., GL.). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 185—187° (GA.), 184° (W., GL.). Schwer löslich in siedendem Alkohol (GA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,9\times 10^{-5}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1339). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Homophthalimid (1.3-Dioxy-isochinolin, Syst. No. 3137) über (GA.; P.). Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in NH_3 und Homophthalsäure (GA.). Liefert mit Brom und Kalilauge Benzylamin-o-carbonsäure (Syst. No. 1905) (W., GL.).

Phenacetamid-o-carbonsäuremethylester, Homophthalsäure-methylester-(1)-amid-(2) $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Homophthalsäure-amid-(2) mit alkoholischem Kali und Methyljodid (GABRIEL, *B.* **20**, 1204). — Krystalle (aus Benzol). F: 110—112°. — Liefert bei der Destillation Homophthalimid.

2-Carboxy-phenacetonitril, Phenacetonitril-o-carbonsäure, Homophthalsäure-nitril-(2), 2-Carboxy-benzylcyanid, Benzylcyanid-o-carbonsäure, 2¹-Cyan-o-toluylsäure $C_9H_7O_2N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man gleiche Gewichtsmengen Phthalid und $96^0/_0$iges KCN 3—4 Stdn. auf 180—185° erhitzt (W. WISLICENUS, *A.* **233**, 102). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 116°; fast unlöslich in Wasser und kaltem Eisessig, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (W. W.). — Zerfällt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge in NH_3 und Homophthalsäure (W. W.). Liefert mit Amylnitrit in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat die α-Oximino-benzylcyanid-o-carbonsäure (Syst. No. 1336) (GYR, *B.* **40**, 1201). Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge α-Cyan-stilben-carbonsäure-(2) (S. 946); analog verläuft die Reaktion mit anderen aromatischen Aldehyden (GYR). — $Ca(C_9H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (W. W.).

Homophthalsäure-dinitril, 2-Cyan-benzylcyanid, o-Cyan-benzylcyanid $C_9H_6N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man erwärmt 30 g o-Cyan-benzylchlorid mit der Lösung von 15 g KCN in 60 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol (GABRIEL, OTTO, *B.* **20**, 2224). — Blättchen (aus Alkohol). F: 81°; leicht löslich in den üblichen Solvenzien (G., O.). — Geht bei $^1/_4$-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° oder einstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in Homophthalimid (1.3-Dioxy-isochinolin, Syst. No. 3137) über (G., *B.* **20**, 2502). Beim Erhitzen mit $5^0/_0$iger Natronlauge entsteht eine Base $C_9H_8ON_2$ (S. 860) (G., POSNER, *B.* **27**, 836). Mit Hydroxylaminhydrochlorid + Soda in alkoh.-wäßr. Lösung entsteht eine Base $C_9H_9ON_3$ (S. 860) (EICHELBAUM, *B.* **22**, 2973). Homophthalsäure-dinitril wird von CH_3I und alkoh. Kali in α-Methyl-homophthalsäure-dinitril (S. 874) übergeführt (G., *B.* **20**, 2501). Analog wirkt Benzylchlorid in Gegenwart von alkoh. Kali (EI., *B.* **21**, 2680). Homophthalsäure-dinitril liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Piperidin bei 150° 2.α-Dicyan-stilben (S. 946) (G., ESCHENBACH, *B.* **31**, 1582). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht die Verbindung $NC\cdot C_6H_4\cdot C(CN){:}C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1145) (G., NEUMANN, *B.* **25**, 3565; vgl. G., P., *B.* **27**, 829). Beim Erhitzen mit Natriumpropionat + Propionsäureanhydrid auf 150° entsteht die Verbindung $NC\cdot C_6H_4\cdot C(CN){:}C(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1145) (DAMEROW, *B.* **27**, 2232); entsprechend verläuft die Umsetzung mit Natriumbutyrat + Buttersäureanhydrid (ALBAHARY, *B.* **29**, 2392), mit Natriumisobutyrat + Isobuttersäureanhydrid sowie mit Natriumvalerianat + Valeriansäureanhydrid (LEHMKUHL, *B.* **30**, 889, 895); bei den Umsetzungen mit Natriumpropionat (DA.) und Natriumbutyrat (AL.) wurde das dimere o-Cyan-benzylcyanid als Nebenprodukt gewonnen. Schüttelt man ein geschmolzenes, noch lauwarmes Gemenge von 3 g o-Cyan-benzylcyanid und 4 g Benzoylchlorid mit 60 ccm $10^0/_0$iger Kalilauge, so scheidet sich

zunächst (besonders beim Stehen bei 30—40°) etwas 2.2'.α-Tricyan-dibenzyl (S. 987) ab; beim weiteren Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz des α'-Oxy-2.α-dicyan-stilbens (bezw. 2'.ms-Dicyan-desoxybenzoins) $NC\cdot C_6H_4\cdot C(CN):C(OH)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1344), säuert man die Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure an, so fällt das 3-Phenyl-4-cyan-isocumarin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CN):C\cdot C_6H_5\\ CO\text{—}O\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2619) aus (G., N., *B.* **25**, 3571; G., P., *B.* **27**, 831). Entsprechend verläuft die Reaktion mit m-Nitro-benzoylchlorid und p-Toluylchlorid (HARPER, *B.* **29**, 2543, 2546). Aus o-Cyan-benzylcyanid, o-Cyan-benzylchlorid und alkoh. Kali entsteht 2.2'.α-Tricyan-dibenzyl (G., P., *B.* **27**, 835, 2492).

Dimeres o-Cyan-benzylcyanid $C_{18}H_{12}N_4 = (C_9H_6N_2)_2$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 50 g o-Cyan-benzylcyanid mit 26 g propionsaurem Natrium und 100 g Propionsäureanhydrid auf 150°, neben der Verbindung $NC\cdot C_6H_4\cdot C(CN):C(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$ (DAMEROW, *B.* **27**, 2232, 2241). Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Reaktion zwischen o-Cyan-benzylcyanid, Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat bei 160—170° (ALBAHARY, *B.* **29**, 2392 Anm. 2). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig + Essigester). F: 260—261° (Zers.); unlöslich in $CHCl_3$ und Alkohol (D.).

Verbindung $C_9H_9ON_3$ (vielleicht $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(NH_2):N\\ C(:NH)\text{——}O\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\\ C(:NH)\text{——}O\end{smallmatrix}$). *B.* Bei 4—5 tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von o-Cyan-benzylcyanid und etwas mehr als 1 Mol. Hydroxylaminhydrochlorid + Soda (in Alkohol + Wasser) (EICHELBAUM, *B.* **22**, 2973). — Nadeln mit 2 H_2O (aus heißem Wasser) vom Schmelzpunkt: 95°. Verliert bei 100—110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 158°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol, Ligroin. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ schwarz gefärbt. Löst sich nicht in Alkalien. — Durch $NaNO_2$ + Salzsäure wird unter Stickstoffentwicklung Homophthalsäure erzeugt. — $C_9H_9ON_3 + HCl$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Rötlichgelbe Nadeln.

Verbindung $C_9H_8ON_2$. *B.* Bei 1/4-stdg. Erhitzen von o-Cyan-benzylcyanid mit 10 Tln. 5%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 836). — Eigelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol. Löst sich in Natron und verd. Säuren, aber nicht in NH_3. — $C_9H_8ON_2 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 190—200°. — Pikrat $C_9H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag. F: 195—205° (Zers.).

2-Carboxy-phenyldichloressigsäure, α.α-Dichlor-homophthalsäure $C_9H_6O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der [2-Trichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure (Syst. No. 1291) in methylalkoholischer Lösung mittels konz. Kalilauge (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 203). — Nadeln (aus heißer verdünnter Salpetersäure), Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 141° unter Aufschäumen und Bildung des Anhydrids (F: 130°). Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Benzin. — Geht mit wäßr. Alkali oder mit Barythydrat in die Phenylglyoxylsäure-o-carbonsäure (Syst. No. 1336) über.

5 oder 4-Nitro-2-carboxy-phenylessigsäure, 4 oder 5-Nitro-homophthalsäure $C_9H_7O_6N = HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-hydrindon-(2) (Bd. VII, S. 364) mit CrO_3 in Eisessig (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 34). — Krystalle (aus Wasser). F: 184,5°.

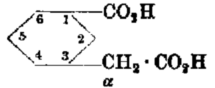
Diäthylester $C_{13}H_{15}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 57° (H., SCH., *B.* **32**, 34).

3. ***3-Carboxy-phenylessigsäure, Phenylessigsäure-m-carbonsäure, Homoisophthalsäure***[1]) $C_9H_8O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Cyan-benzylcyanid (s. u.) durch Verseifung mit Schwefelsäure (KOMPPA, HIRN, *B.* **36**, 3611). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 184—185°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Sublimiert beim Schmelzen. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Isophthalsäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung die nicht isolierte Tetrahydrohomoisophthalsäure.

Homoisophthalsäure-dinitril, 3-Cyan-benzylcyanid, m-Cyan-benzylcyanid $C_9H_6N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei 3/4-stdg. Kochen von m-Cyan-benzylchlorid mit einer Lösung von KCN in verd. Alkohol (REINGLASS, *B.* **24**, 2417). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$.

---

[1]) In diesem Handbuch werden die vom Namen „Homoisophthalsäure" abgeleiteten Namen nach nebenstehendem Schema beziffert.



4. ***4-Carboxy-phenylessigsäure, Phenylessigsäure-p-carbonsäure, Homoterephthalsäure***[1] $C_9H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt p-Cyan-benzylcyanid (s. u.) 4 Stdn. mit rauchender Salzsäure auf 130° (FILETI, BALDRACCO, *J. pr.* [2] **47**, 532). Durch Einw. von kalter konz. Schwefelsäure auf p-Cyan-benzylcyanid im Dunkeln entsteht Homoterephthalsäure-diamid, das durch siedende 25%ige Salzsäure verseift wird (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3214, 3215). Beim Kochen von p-Homocuminsäure (S. 561) mit verd. Salpetersäure (FILETI, BASSO, *G.* **21** I, 61). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Wahrscheinlich monoklin (LA VALLE, *G.* **21** I, 533). F: 237—238° (F., BAL.). Löst sich bei 50° in 100 Tln. Wasser und bei 30° in 7 Tln. Alkohol; kaum löslich in Äther und Benzol (M.). — $Ag_2C_9H_6O_4$. Krystallinischer Niederschlag (M.). — $BaC_9H_6O_4 + H_2O$ (F., BASSO; F., BAL.).

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 312—313° (FILETI, BASSO, *G.* **21** I, 62).

Phenylessigsäure-p-carbonsäureamid, Homoterephthalsäure-amid-(1), Homoterephthal-1-amidsäure $C_9H_9O_3N = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von p-Cyan-phenylessigsäure mit 8 Tln. konz. Schwefelsäure im Dunkeln (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3215). — F: 229°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther. — $AgC_9H_8O_3N$. Krystallinischer Niederschlag.

4-Carboxy-phenacetamid, Phenacetamid-p-carbonsäure, Homoterephthalsäure-amid-(4), Homoterephthal-4-amidsäure $C_9H_9O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylcyanid-p-carbonsäure (s. u.) und konz. Schwefelsäure (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3214). — Krystalle (aus Alkohol). F: 261°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Äther. — $AgC_9H_8O_3N$. Krystalle (aus heißem Wasser).

Homoterephthalsäure-diamid $C_9H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von Homoterephthalsäure-dinitril (s. u.) mit 8 Tln. konz. Schwefelsäure im Dunkeln (M., *B.* **22**, 3214). — F: 235°. Fast unlöslich in indifferenten Solvenzien.

Homoterephthalsäure-nitril-(1), 4-Cyan-phenylessigsäure, p-Cyan-phenylessigsäure $C_9H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Homoterephthalsäure-dinitril mit rauchender Salzsäure, bis der Siedepunkt auf 105° gestiegen ist (M., *B.* **22**, 3212). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Wasser. — $AgC_9H_6O_2N$. Krystallinischer Niederschlag.

4-Carboxy-phenacetonitril, Phenacetonitril-p-carbonsäure, Homoterephthalsäure-nitril-(4), 4-Carboxy-benzylcyanid, Benzylcyanid-p-carbonsäure, 4¹-Cyan-p-toluylsäure $C_9H_7O_2N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen einer konz. wäßr. Lösung von 4¹-chlor-p-toluylsaurem Kalium (S. 498) mit Alkohol und KCN (M., *B.* **22**. 3213). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. — $AgC_9H_6O_2N$. Nadeln (aus heißem Wasser).

Homoterephthalsäure-amid-(4)-nitril-(1), p-Cyan-phenacetamid $C_9H_8ON_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von p-Cyan-phenacetamidoxim, verd. Salzsäure und $NaNO_2$ (ROSENTHAL, *B.* **22**, 2983). Man kocht Homoterephthalsäure-dinitril mit rauchender Salzsäure rasch auf (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3210). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 196,5° (M.), 196° (R.). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwerer in Äther und $CHCl_3$ (M.).

Phenacetonitril-p-carbonsäureamid, Homoterephthalsäure-amid-(1)-nitril-(4), Benzylcyanid-p-carbonsäureamid, 4¹-Cyan-p-toluylsäure-amid $C_9H_8ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 4¹-Chlor-p-toluylsäure-amid (S. 498) mit KCN in wäßr. Alkohol (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3211). — Blättchen (aus Alkohol). F: 182°.

Homoterephthalsäure-dinitril, 4-Cyan-benzylcyanid, p-Cyan-benzylcyanid $C_9H_6N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von p-Cyan-benzylchlorid mit KCN in wäßr. Alkohol (MELLINGHOFF, *B.* **22**, 3209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100°; Kp: oberhalb 360°; etwas löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (M.). — Beim Aufkochen mit rauchender Salzsäure entsteht p-Cyan-phenylacetamid (M.); bei 4-stdg. Erhitzen damit auf 130° entsteht Homoterephthalsäure (FILETI, BALDRACCO, *J. pr.* [2] **47**, 532).

Homoterephthalsäure-amidoxim-(4)-nitril-(1), p-Cyan-phenacetamidoxim $C_9H_9ON_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Aus Homoterephthalsäure-dinitril und 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin (ROSENTHAL, *B.* **22**, 2981). — F: 168°. — Liefert mit je 1 Mol.-Gew. Salzsäure und $NaNO_2$ p-Cyan-phenacetamid.

Benzoat $C_{16}H_{13}O_2N_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 171,5—172°; unlöslich in Äther, löslich

[1]) In diesem Handbuch werden die vom Namen „Homoterephthalsäure" abgeleiteten Namen nach dem Schema HO_2C—(Benzolring, Stellungen 1, 2, 3, 4, 5, 6)—$CH_2 \cdot CO_2H$ (α) beziffert.

in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Benzol, Chloroform; löst sich in Säuren (ROSENTHAL, *B.* **22**, 2983).

Homoterephthalsäure-bis-amidoxim $C_9H_{12}O_2N_4$ = $HO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen der alkoh. Lösung von Homoterephthalsäure-dinitril mit der wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Soda (ROSENTHAL, *B.* **22**, 2977). — Mikroskopische Säulen (aus heißem Wasser). F: 192° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, in Methylalkohol und Aceton, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. — $C_9H_{12}O_2N_4 + 2HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 161,5—162°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Wasser; löst sich in Säuren, unlöslich in Alkalien (ROSENTHAL, *B.* **22**, 2979). — Beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht unter H_2O-Abspaltung p-Benzylen-bis-[5-methyl-1.2.4-oxdiazol] $C_7H_6\left[-C\begin{matrix}\diagup N\cdot O \\ \diagdown N:C\cdot CH_3\end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 4707) (R.).

Dibenzoat $C_{23}H_{20}O_4N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 184°; sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol, löslich in Aceton, Essigester (R., *B.* **22**, 2980). — Erleidet bei 150° analoge Umwandlung wie das Diacetat (s. o.) (R.).

2-Nitro-4-carboxy-phenylessigsäure, 3-Nitro-homoterephthalsäure $C_9H_7O_6N$ = $HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 4 g Homoterephthalsäure in 10 g auf 60—70° erwärmte Salpetersäure (D: 1,52) (FILETI, CAIROLA, *G.* **22** II, 389). — Täfelchen (aus Wasser). F: 222—223°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Wird von $(NH_4)_2S$ in Oxindol-carbonsäure-(6) $HO_2C\cdot C_6H_3\begin{matrix}-CH_2 \\ -NH\end{matrix}\!\!>CO$ (Syst. No. 3366) umgewandelt. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 120° entsteht 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure.

Dimethylester $C_{11}H_{11}O_6N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen. F: 75° bis 77° (F., C., *G.* **22** II, 390).

5. ***3-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3-Methyl-phthalsäure*** $C_9H_8O_4$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei $1^1/_2$tägigem Kochen von 4-Methyl-hydrindon-(1) mit verd. Salpetersäure (YOUNG, *B.* **25**, 2106). Durch 3—4-stdg. Kochen von 2-Cyan-m-toluylsäure-methylester (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (JÜRGENS, *B.* **40**, 4413). — Nadeln (aus Essigester). Sintert bei 150°, schmilzt bei 154° unter Schäumen; der Schmelzpunkt variiert mit der Geschwindigkeit des Erhitzens; sehr leicht löslich, außer in Benzol, Ligroin und Petroläther (J.). — Beim Einleiten von Wasserdampf in die konz. Lösung destilliert das Anhydrid über, das sich im Destillat mit Wasser wieder teilweise zur Säure vereinigt (Y.).

Methylester-(1)-nitril-(2), 2-Cyan-m-toluylsäure-methylester $C_{10}H_9O_2N$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 2-Amino-3-methyl-benzoesäure-methylester, trägt die Diazolösung in eine 40° warme alkoholhaltige Lösung von Kaliumcuprocyanid ein und erhitzt zum Sieden (MÜLLER, *B.* **42**, 423; vgl. JÜRGENS, *B.* **40**, 4412). — Nadeln (aus Ligroin). F: 68—70° (J.).

6. ***2-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2-Methyl-isophthalsäure*** $C_9H_8O_4$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1370) mit 0,35 g rotem Phosphor und 2,5—3 Tln. 50—57%iger Jodwasserstoffsäure auf 160° (GRAEBE, BOSSEL, *A.* **290**, 213). — F: 228—230° (korr.). Schwer löslich in Wasser, mehr in Alkohol und Äther. — $BaC_9H_6O_4 + 2H_2O$. Krystalle.

7. ***4-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4-Methyl-phthalsäure*** $C_9H_8O_4$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen des Dinitrils (S. 863) mit Salzsäure (D: 1,19) auf 140° (NIEMENTOWSKI, *M.* **12**, 625). — Krystalle (aus Wasser). F: 152°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Aceton und siedendem Cumol, sehr schwer in siedendem $CHCl_3$ und siedendem Benzol.

Diamid $C_9H_{10}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Methylphthalimids $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3221) mit konz. Ammoniak und etwas Alkohol auf 40° (N., *M.* **12**, 629). — Nadeln. Schmilzt bei 188° unter Zerfall in das Imid und NH_3. Leicht löslich in Wasser.

Iminoäthyläther-nitril, 2-Cyan-p-toluylsäure-iminoäthyläther oder 6-Cyan-m-toluylsäure-iminoäthyläther $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CN) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid $C_{11}H_{12}ON_2 + HCl$. *B.* Bei 10-stdg. Stehen einer mit HCl gesättigten Lösung von 5 g 4-Methyl-phthalsäure-dinitril in 3 g absol. Alkohol und Benzol (GLOCK, *B.* **21**, 2663). — Prismen. F: 199° (Zers.).

Dinitril, 3.4-Dicyan-toluol $C_9H_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CN)_2$. *B.* Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (Syst. Nr. 1905) durch Austausch von NH_2 gegen CN auf dem Wege der Diazotierung (GLOCK, *B.* **21**, 2663; NIEMENTOWSKI, *M.* **12**, 624). — *Darst.* Man diazotiert eine Lösung von 10 g 6-Amino-3-methyl-benzonitril in 35 g lauwarmer 25%iger Salzsäure und 25 ccm Wasser mit 5,5 g $NaNO_2$, gelöst in 50 ccm Wasser, läßt die Diazolösung zu einer 40° warmen Lösung aus 25 g $CuSO_4$, 27,5 g KCN und 150 ccm Wasser fließen und schüttelt den gelben Schlamm erst mit Wasser, dann mit Äther aus (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3543). — Nadeln (aus Wasser). F: 117° (GL.; F.), 120° (N.). Mit Wasserdämpfen flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther (GL.).

8. ***2-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), Methylterephthalsäure*** (α-Xylidinsäure) $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Pseudocumol mit verd. Salpetersäure, neben vielen anderen Produkten (FITTIG, LAUBINGER, *A.* **151**, 269, 276; BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 160, 166, 177). Aus 2.4-Dimethyl-benzoesäure durch Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (F., L., *A.* **151**, 274) oder verd. Salpetersäure (F., L., *A.* **151**, 277) oder mit $KMnO_4$-Lösung und Soda (B., P., *Soc.* **71**, 179). Aus 3.4-Dimethyl-benzoesäure durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure (F., L., *A.* **151**, 277) oder $KMnO_4$-Lösung und Soda (B., P., *Soc.* **71**, 179). Aus 6-Jod-2-methyl-terephthalsäure durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (NOYES, *Am.* **20**, 804). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes des 3-Methyl-benzoesäure-sulfamids-(4) (Syst. No. 1585a) mit Natriumformiat (REMSEN, ILES, *B.* **11**, 890; *Am.* **1**, 119). Beim Erhitzen von 2-Methyl-terephthalsäure-sulfamid-(5) (Syst. No. 1586) mit konz. Salzsäure auf 250° (JACOBSEN, MEYER, *B.* **16**, 191). — Methylterephthalsäure wird aus den Lösungen ihrer Salze amorph gefällt; beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösungen in Alkohol scheidet sie sich in körnig-krystallinischen Warzen aus (F., L.). Scheinbar amorphes Pulver (aus heißem Eisessig) (B., P.). Sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes in Nadeln (F., L.). F: 325—330° (B., P.), ca. 330° (NOYES). Unlöslich in den meisten organischen Mitteln, außer in siedendem Xylol und siedendem Eisessig (B., P.). — Methylterephthalsäure, gelöst in Natronlauge, liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade Trimellitsäure und Isophthalsäure (KRINOS, *B.* **10**, 1494). Wird durch Natriumamalgam leicht zu Methyltetrahydroterephthalsäure reduziert (B., P.). — $CaC_9H_6O_4$ (bei 150°). Undeutliche Schuppen. In Wasser sehr leicht löslich (F., L.). — $CaC_9H_6O_4$ + aq. Mäßig löslich in Wasser (NOYES). — $BaC_9H_6O_4$ (bei 150°). Strahligkrystallinische Masse. Äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (F., L.). — Zinksalz. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 36 Tle., bei 100° 0,735 Tle. und bei 130° 0,5 Tle. (JAC., *B.* **10**, 859).

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 73° bis 74°; sehr leicht löslich in Benzol, Petroläther sowie in heißem, schwer in kaltem Alkohol (B., P., *Soc.* **71**, 177).

6-Jod-2-methyl-terephthalsäure $C_9H_7O_4I = CH_3 \cdot C_6H_2I(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 6-Jod-2.4-dimethyl-acetophenon mit $KMnO_4$ in saurer Lösung, neben anderen Produkten (NOYES, *Am.* **20**, 804). — Nadeln (aus Wasser). F: 298°. — $BaC_9H_5O_4I + 6H_2O$. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

9. ***1-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4), 4-Methyl-isophthalsäure*** (β-Xylidinsäure) $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von Pseudocumol mit verd. Salpetersäure, neben vielen anderen Produkten (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 160, 166, 176). Bei der Oxydation von $2^1.4^1$-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol $CH_3 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot OH)_2$ mit Chromsäuregemisch (HJELT, GADD, *B.* **19**, 868). Bei der Oxydation von 2.5-Dimethyl-acetophenon mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 150° oder mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. Schwefelsäure, oder mit verd. $KMnO_4$-Lösung (CLAUS, WOLLNER, *B.* **18**, 1858, 1859; vgl. CL., *B.* **19**, 233). Bei der Oxydation von 2-Methyl-5-isopropyl-acetophenon mit $KMnO_4$-Lösung oder Salpetersäure (CL., *B.* **19**, 233; *J. pr.* [2] **42**, 509; **46**, 485 Anm.). Bei der Oxydation von 2-Methyl-5-isopropyl-propiophenon mit Salpetersäure oder $KMnO_4$ (CL., *J. pr.* [2] **43**, 532; **46**, 485 Anm.). Aus 2.5-Dimethyl-benzoesäure durch Oxydation des Kaliumsalzes mit $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (JACOBSEN, *B.* **14**, 2112), mit $KMnO_4$ + Soda in der Wärme (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 180). Beim Kochen von 2-Methyl-5-isopropyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) mit verd. Salpetersäure (CLAUS, *B.* **19**, 233; *J. pr.* [2] **46**, 485 Anm.). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Toluol-disulfonsäure-(2.4) mit Natriumformiat (SENHOFER, *A.* **164**, 134; vgl. KLASON, *B.* **17** Ref., 284; **19**, 2889). — Nadeln (aus heißem Wasser), Tafeln (aus Salzsäure). Sublimiert in kleinen, derben, glasglänzenden Krystallen (J.), in Nadeln (S.; CL., *B.* **19**, 233).

F: 320—330° (B., P.), 332° (korr.) (CL., *J. pr.* [2] **42**, 510). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (J.), leicht in Äther (S.). — 4-Methyl-isophthalsäure, gelöst in Sodalösung, wird von Natriumamalgam bei 100° nicht angegriffen (B., P.). Gibt mit $H_2S_2O_7$ bei 160—170° eine Sulfonsäure, deren Kaliumsalz beim Schmelzen mit Kali in 5-Oxy-4-methyl-isophthalsäure übergeführt wird (J.). 4-Methyl-isophthalsäure liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid kein Anhydrid (J.). — $K_2C_9H_6O_4$ + 2 H_2O. Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CLAUS, *J. pr.* [2] **42**, 510). — $Ag_2C_9H_6O_4$. Weiße Flocken. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (SENHOFER, *A.* **164**, 137). — $Ag_2C_9H_6O_4 + H_2O$. In heißem Wasser reichlich löslich und krystallisiert beim Erkalten in kleinen harten Warzen (J., *B.* **14**, 2113; CL., *J. pr.* [2] **42**, 511). — $BaC_9H_6O_4$ + 2 H_2O. Undeutlich krystallisiert (J.; vgl. S.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., *J. pr.* [2] **42**, 511).

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Prismatische Nadeln (aus Methylalkohol). F: 80°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Methylalkohol, sonst meist leicht löslich (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 176).

Diamid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO \cdot NH_2)_2$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, in Äther und kaltem Alkohol (CLAUS, *J. pr.* [2] **42**, 511).

10. ***5-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 5-Methyl-isophthalsäure, Uvitinsäure***[1] $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dimethyl-benzoesäure mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure, neben Benzol-tricarbonsäure-(1.3.5) (FITTIG, FURTENBACH, *A.* **147**, 293). Entsteht aus der bei der Kondensation von Brenztraubensäure mit Barytwasser oder Natronlauge als Zwischenprodukt auftretenden Methyldihydrotrimesinsäure (S. 975), wenn man sie mit konz. Permanganatlösung, Salpetersäure, Eisenammoniakalaunlösung oder am besten bei 125—135° mit konz. Schwefelsäure oxydiert (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 151, 152; vgl. FINCKH, *A.* **122**, 184). Entsteht ferner neben anderen Produkten, wenn man Methyldihydrotrimesinsäure mit Wasser oder Barytwasser kocht oder auf 200—260° erhitzt (WO., H., *A.* **305**, 137, 140). — *Darst.* Man kocht anhaltend Mesitylen mit verd. Salpetersäure (1 Vol. Säure, D: 1,4, und 2 Vol. Wasser), löst die ausgeschiedenen Säuren in Soda, fällt die Lösung mit Salzsäure und destilliert den Niederschlag mit Wasser, wobei 3.5-Dimethyl-benzoesäure überdestilliert und Uvitinsäure zurückbleibt (FITTIG, FURTENBACH, *A.* **147**, 296). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 290—291° (WO., H., *A.* **305**, 142), 287—288° (FIT., FU.). Sublimierbar (FIN.; FIT., FU.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem, leicht löslich in Alkohol und Äther (FIT., FU.). Molekulare Verbrennungswärme: 928,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 140). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,0 \times 10^{-4}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 397). Zur Dissoziationskonstante der zweiten Stufe vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 635. — Uvitinsäure wird von Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure oxydiert (FIT., FU.; BAEYER, *Z.* **1868**, 120). Wird in Sodalösung durch Natriumamalgam in der Kälte leicht reduziert (WO., H., *A.* **305**, 143). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Toluol (BAEY.). Erhitzt man aber das Calciumsalz mit $^1/_2$ Tl. $Ca(OH)_2$ bis zur Schmelzhitze des Bleis, so tritt Spaltung in CO_2 und m-Toluylsäure ein (FITTIG, BOETTINGER, *A.* **168**, 255). — $K_2C_9H_6O_4$. Krystalle (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol (FIT., FU.). — $CuC_9H_6O_4$ (bei 150°). Hellblauer Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser (FIT., FU.). — $Ag_2C_9H_6O_4$. Farblose Krystalle. Löst sich schwer in siedendem Wasser (FIT., FU.). — $CaC_9H_6O_4 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (FIT., FU.). — $CaC_9H_6O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Verwittert leicht an der Luft (WO., H., *A.* **305**, 142). — Über ein leichter lösliches, krystallwasserreicheres Calciumsalz s. WO., H., *A.* **305**, 142. — $BaC_9H_6O_4 + H_2O$. Blumenkohlartige Massen. In Wasser leicht löslich (FIT., FU.).

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG, FURTENBACH, *A.* **147**, 301). — Krystalle. F: 35°. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther.

2-Nitro-5-methyl-isophthalsäure, 2-Nitro-uvitinsäure $C_9H_7O_6N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* siehe bei 4-Nitro-uvitinsäure. — Spitze Rhomboeder mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser); wird bei 120° wasserfrei; F: 249—250°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (BÖTTINGER, *A.* **189**, 180).

4-Nitro-5-methyl-isophthalsäure, 4-Nitro-uvitinsäure $C_9H_7O_6N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Nitrieren von Uvitinsäure entstehen neben anderen Produkten 2- und 4-Nitro-uvitinsäure; man erwärmt 3—4 Tage lang 1 Tl. Uvitinsäure mit 5—6 Tln.

---

[1]) In diesem Handbuch werden auch die vom Namen „Uvitinsäure" abgeleiteten Namen nach nebenstehendem Schema beziffert.

CH_3— (Ring mit Stellen 1–6; CO_2H an 3 und 1)

eines Gemenges aus gleichen Gewichtsteilen rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird in das gleiche Volumen kalten Wassers gegossen, der Niederschlag erst mit wenig heißem Wasser digeriert und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich zunächst die weniger lösliche 4-Nitro-uvitinsäure aus, die das Hauptprodukt bildet (BÖTTINGER, *A.* **189**, 171). — Krystallwasserhaltige Drusen (aus Wasser). Verwittert an der Luft. F: 226—227°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $K_2C_9H_5O_6N + H_2O$. — $CaC_9H_5O_6N + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $BaC_9H_5O_6N + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

3. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure, Phenylbernsteinsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$ = $HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Dinitril entsteht beim Erhitzen von 1[1]-Chlor-1-vinyl-benzol (Bd. V, S. 476) mit KCN und Alkohol im Druckrohr auf 200—220°; die freie Säure erhält man durch Verseifen mit Barytwasser (RÜGHEIMER, *B.* **14**, 428, 431). Als Phenylbernsteinsäure ist wahrscheinlich auch die Säure anzusehen, welche BARISCH (*J. pr.* [2] **20**, 186) durch Erhitzen von α-Brom-zimtsäure-äthylester (S. 600) mit KCN und Alkohol auf 150° und Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali erhalten hat (vgl. RÜGHEIMER, *B.* **14**, 431). Phenylbernsteinsäure entsteht neben Zimtsäure beim Eindampfen von β-Phenyl-β-cyan-propionsäure (S. 867) mit Kalilauge unter wiederholtem Zusatz von Wasser (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 348). Beim Erhitzen von β-Phenyl-β-cyan-propionsäure-äthylester (S. 868) mit überschüssiger konz. Kalilauge (BREDT, K., *A.* **293**, 345). Beim Kochen von α-Phenyl-α-carboxy-bernsteinsäure-triäthylester (erhalten aus Natrium-phenylmalonester und Chloressigester) mit Salzsäure (FICHTER, MERCKENS, *B.* **34**, 4175 Anm.). Beim Erhitzen von α-Phenyl-α'-carb-oxy-bernsteinsäure (S. 980) über den Schmelzpunkt unter CO_2-Entwicklung (SPIEGEL, *A.* **219**, 32; ALEXANDER, *A.* **258**, 74; ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 127). Durch Verseifung des β-Phenyl-α.β-dicyan-propionsäure-äthylesters (S. 981) beim Kochen mit konz. Salzsäure (HIGSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1472). Durch Einw. wasserfreier Blausäure auf Benzalacetessigsäure-äthylester in Gegenwart von Piperidin und Verseifung des entstandenen Reaktionsproduktes mit 33%iger Natronlauge (KNOEVENAGEL, SCHLÜCHTERER, *B.* **37**, 4069). Beim Kochen von α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 1339) mit sehr konz. Kalilauge (RÜ., *B.* **14**, 430). Neben α-Phenyl-β-acetyl-propionsäure durch Verseifung von α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-äthylester-nitril $NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **85**, 1457). Beim Erhitzen von α'-Äthoxy-α-phenyl-maleinsäure-anhydrid (Syst. No. 2533) mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 165° (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 83). Durch Erhitzen der γ-Oximino-α.γ-diphenyl-buttersäure $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ mit 95%iger Schwefelsäure und Hydrolysieren des gebildeten Anilids $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1365). Neben Toluol beim Schmelzen von Dihydrocornicularsäure $HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1299) mit Kali (SP., *A.* **219**, 30). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (SP.), 168° (H., TH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (SP.; AL.) und Aceton (RÜ.), leicht in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser (AL.), CS_2 und $CHCl_3$, fast unlöslich in Benzol, Ligroin (SP.; AL.), Toluol (RÜ.), Petroläther (BREDT, K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,64 \times 10^{-4}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1342 Anm.; vgl. WEGSCHEIDER, HECHT, *M.* **24**, 414). — Phenylbernsteinsäure geht beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (SP.; AL.), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (SP.), mit Acetylchlorid (HANN, LAP.; AN.) oder bei der Destillation im Vakuum (BREDT, K.; WE., HECHT, *M.* **24**, 418) in ihr Anhydrid (Syst. No. 2479) über. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° entstehen 2-Nitro- und 4-Nitro-phenylbernsteinsäure (FICHTER, WALTER, *B.* **42**, 4312). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 1 Mol.-Gew. der Säure wird Phenylbernsteinsäure-dichlorid (S. 866) gebildet (AN.). Behandelt man Phenylbernsteinsäure mit PBr_3 und Brom und trägt das Reaktionsprodukt in heißes Wasser ein, so entstehen Phenylmaleinsäure-anhydrid und α-Oxy-α-phenyl-bernsteinsäure (AL.). Bei der Destillation des Ammoniumsalzes der Phenylbernsteinsäure im Vakuum entsteht Phenylsuccinimid (Syst. No. 3221) (WEGSCHEIDER, HECHT, *M.* **24**, 422). Bei der Veresterung der Phenylbernsteinsäure mit Methylalkohol und wenig Chlorwasserstoff, sowie beim Kochen der Säure mit Methylalkohol ohne Zusatz von Chlorwasserstoff erhielten WEGSCHEIDER, HECHT (*M.* **24**, 425, 427) ein Produkt, aus dem sie den Monomethylester vom Schmelzpunkt 92° isolieren konnten. Bei der Behandlung von Phenylbernsteinsäure-anhydrid mit Methylalkohol entsteht ein Gemisch von ca. 25% des bei 102° und 75% des bei 92° schmelzenden Monomethylesters (AN., *A.* **354**, 130). Bei der Sättigung einer Lösung der Phenylbernsteinsäure in absol. Methylalkohol mit trocknem Chlorwasserstoff (WE., HECHT, *M.* **24**, 423, 427) oder bei mehrstündigem Kochen der Säure mit 5%iger methylalkoholischer Salzsäure (AN., *A.* **354**, 128) entsteht Phenylbernsteinsäure-dimethylester. Phenylbernsteinsaures Natrium liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid die bei

172—173° schmelzende $\beta.\gamma$-Diphenyl-vinylessigsäure (S. 700) (FICHTER, LATZKO, *J. pr.* [2] **74**, 328, 330). Die analoge Kondensation von phenylbernsteinsaurem Natrium mit Zimtaldehyd liefert als Hauptprodukt 2.5-Diphenyl-phenol (Bd. VI, S. 712), neben geringen Mengen $\beta.\varepsilon$-Diphenyl-$\beta.\delta$-pentadien-α-carbonsäure (S. 710) (FI., GRETHER, *B.* **36**, 1407). — $Na_2C_{10}H_8O_4$ (bei 120° getrocknet). Hygroskopische Nadeln (FI., LAT.). — $KC_{10}H_9O_4 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser), die an der Luft verwittern. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Alkohol (WE., HECHT). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (SP., *A.* **219**, 31). — $CaC_{10}H_8O_4$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von phenylbernsteinsaurem Ammonium mit $CaCl_2$-Lösung (SP.; AL.). Pulver; schwer löslich in Wasser (SP.). — $CaC_{10}H_8O_4 + 2H_2O$. *B.* Beim Vermischen von kalten Lösungen von phenylbernsteinsaurem Ammonium und von $CaCl_2$ (SP.). Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

α-Phenyl-äthan-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure-β-methylester, Phenylbernsteinsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 92°, Phenylbernstein-β-methylester-α-säure (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) (Phenylbernstein-b-methylestersäure; zur Bedeutung von b vgl. WEGSCHEIDER, *B.* **35**, 4330) $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Veresterung der Phenylbernsteinsäure mit Methylalkohol und wenig Chlorwasserstoff, beim Kochen der Säure oder ihres Anhydrids mit Methylalkohol und bei der Einw. von Natriummethylat auf das Anhydrid in Benzollösung (WEGSCHEIDER, HECHT, *M.* **24**, 425). Durch Einw. von Natriumnitrit auf eine eisgekühlte Lösung des Phenylbernsteinsäure-methylester-amids vom Schmelzpunkt 145° (S. 867) in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Eiswasser (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 126). — Krystalle (aus Wasser). F: 92° (WE., HECHT; AN.). Leicht löslich in absol. Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, löslich in heißem Wasser (WE., HECHT). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1\times10^{-4}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1342 Anm.; vgl. WE., HECHT, *M.* **24**, 414). — Bei der Einw. von PCl_3 bei 60—70° entsteht α-Phenyl-äthan-β-carbonsäuremethylester-α-carbonsäurechlorid (AN., *A.* **354**, 131), das mit Piperidin α-Phenyl-äthan-β-carbonsäuremethylester-α-carbonsäurepiperid (AN., *A.* **354**, 145), mit Benzol und $AlCl_3$ Desylessigsäuremethylester (Syst. No. 1299) (AN., *A.* **354**, 147) liefert.

α-Phenyl-äthan-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure-α-methylester, Phenylbernsteinsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 102°, Phenylbernstein-α-methylester-β-säure (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) (Phenylbernstein-a-methylestersäure; zur Bedeutung von a vgl WEGSCHEIDER, *B.* **35**, 4330) $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Halbverseifung von Phenylbernsteinsäure-dimethylester mit methylalkoholischem Kali, neben anderen Produkten (WEGSCHEIDER, HECHT, *M.* **24**, 425, 429; ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 129). Durch Einw. von Natriumnitrit auf eine eisgekühlte Lösung des Phenylbernsteinsäure-methylester-amids vom Schmelzpunkt 119° (S. 867) in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Eiswasser (AN., *A.* **354**, 134). — Prismen (aus Methylalkohol + Wasser, aus Petroläther oder aus Wasser). F: 102° (WE., HECHT), 102—103° (AN.). Leicht löslich in absol. Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, schwer in heißem Wasser unter erheblicher Verseifung, unlöslich in Petroläther und Ligroin (WE., HECHT). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,49\times10^{-4}$ (WE., HECHT). — Bei der Einw. von PCl_3 bei 60—70° entsteht α-Phenyl-äthan-α-carbonsäuremethylester-β-carbonsäurechlorid (AN., *A.* **354**, 131), das, mit Ammoniak behandelt, Phenylbernsteinsäure-methylester-amid vom Schmelzpunkt 119°, mit Anilin, p-Toluidin und Piperidin die entsprechenden Verbindungen (AN., *A.* **354**, 133, 137, 141, 144), mit Benzol und $AlCl_3$ α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure-methylester (Syst. No. 1299) (AN., *A.* **354**, 148) liefert.

α-Phenyl-äthan-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure-dimethylester, Phenylbernsteinsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Veresterung von Phenylbernsteinsäure mit absol. Methylalkohol und trocknem Chlorwasserstoff (WEGSCHEIDER, HECHT, *M.* **24**, 423, 427). Beim Kochen von Phenylbernsteinsäure mit 5%iger methylalkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 128). — Prismen (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **24**, 420; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 628). F: 57° (WE., HECHT), 57—58° (AN.). Kp_{12}: 160—162° (AN.). Leicht löslich in Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in Petroläther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser (WE., HECHT). — Liefert bei der Halbverseifung mit methylalkoholischem Kali Phenylbernsteinsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 102° (s. o.) neben anderen Produkten (WE., HECHT). Bei der Kondensation mit Benzaldehyd in absol. Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat entstehen beide Formen der $\beta.\gamma$-Diphenyl-vinylessigsäure (S. 700) (FICHTER, LATZKO, *J. pr.* [2] **74**, 329, 331).

Phenylbernsteinsäure-anhydrid $C_{10}H_8O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CO \\ | \\ H_2C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ s. Syst. No. 2479.

α-Phenyl-äthan-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure-dichlorid, Phenylbernsteinsäure-dichlorid, Phenylsuccinylchlorid $C_{10}H_8O_2Cl_2 = ClOC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf Phenylbernsteinsäure oder ihr Anhydrid (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 128). — Farblose

Flüssigkeit. Kp_{12}: 150—151°. — Gibt in äther. Lösung mit Anilin Phenylbernsteinsäure-dianilid (Syst. No. 1618).

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-amid, Phenylbernsteinsäure-monoamid vom Schmelzpunkt 145°, Phenylbernstein-β-amid-α-säure (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{10}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die äther. Lösung des Phenylbernsteinsäure-anhydrids (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 132), neben geringen Mengen des isomeren Monoamids vom Schmelzpunkt 158° (s. u.) (AN., WALTER, *A.* **361**, 77). — Krystalle (aus Wasser). F: 144—145°; sehr wenig löslich in Benzol, löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser (AN., *A.* **354**, 132). — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Weißer käsiger Niederschlag (AN., *A.* **354**, 133).

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-amid, Phenylbernsteinsäure-monoamid vom Schmelzpunkt 158°, Phenylbernstein-α-amid-β-säure (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{10}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 5 g β-Phenyl-β-cyan-propionsäure (s. u.) in 15 g konz. Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 123). Beim Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung von Phenylbernsteinsäure-anhydrid, neben dem als Hauptprodukt entstehenden isomeren Monoamid vom Schmelzpunkt 145° (s. o.) (AN., WALTER, *A.* **361**, 77; vgl. AN., *A.* **354**, 132). — Tafeln (aus Wasser). F: 158—159°; schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Aceton; in Wasser etwas schwerer löslich als das isomere Monoamid vom Schmelzpunkt 145° (AN., *A.* **354**, 123). — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Weißes Pulver (AN., *A.* **354**, 124).

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-methylester-β-amid, Phenylbernsteinsäure-methylester-amid vom Schmelzpunkt 119°, Phenylbernstein-β-amid-α-säuremethylester (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{11}H_{13}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die eisgekühlte äther. Lösung des (aus α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-methylester und PCl_3 erhältlichen) rohen α-Phenyl-äthan-α-carbonsäuremethylester-β-carbonsäurechlorids (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 133). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Phenylbernsteinsäure-monoamids vom Schmelzpunkt 145° (s. o.) (AN., *A.* **354**, 133; AN., WALTER, *A.* **361**, 77). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 119°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Wasser, leicht in Äther [Trennung von dem isomeren Phenylbernsteinsäure-methylester-amid vom Schmelzpunkt 145° (s. u.)] (AN., *A.* **354**, 134). — Liefert mit salpetriger Säure den Phenylbernsteinsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 102° (S. 866) (AN., *A.* **354**, 134).

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-methylester-α-amid, Phenylbernsteinsäure-methylester-amid vom Schmelzpunkt 145°, Phenylbernstein-α-amid-β-säuremethylester (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{11}H_{13}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Stehen von 3 g β-Phenyl-β-cyan-propionsäure-methylester (S. 868) in 9 g konz. Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 125). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Phenylbernsteinsäure-monoamids vom Schmelzpunkt 158° (s. o.) (AN., *A.* **354**, 125; AN., WALTER, *A.* **361**, 77). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Methylalkohol). F: 145°; leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in kaltem Äther [Trennung von dem isomeren Phenylbernsteinsäure-methylester-amid vom Schmelzpunkt 119° (s. o.)] und Petroläther (AN., *A.* **354**, 125). — Liefert mit salpetriger Säure Phenylbernsteinsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 92° (S. 866) (AN., *A.* **354**, 126).

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-äthylester-β-amid, Phenylbernsteinsäure-äthylester-amid vom Schmelzpunkt 148—150° $C_{12}H_{15}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid im Überschuß bei 50—60° auf das Gemisch der Silbersalze der beiden aus Phenylbernsteinsäure-anhydrid mit NH_3 entstehenden Phenylbernsteinsäure-monoamide, neben Phenylbernsteinsäure-äthylester-amid vom Schmelzpunkt 173° (s. u.) (ANSCHÜTZ, WALTER, *A.* **361**, 76). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148—150°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-äthylester-α-amid, Phenylbernsteinsäure-äthylester-amid vom Schmelzpunkt 173° $C_{12}H_{15}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Phenyl-β-cyan-propionsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, WALTER, *A.* **361**, 75). Eine weitere Bildung s. o. bei dem Isomeren vom Schmelzpunkt 148° bis 150°. — Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

Phenylsuccinimid $C_{10}H_9O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \cdot CO \\ H_2C \cdot CO \end{matrix} \!\!> NH$ s. Syst. No. 3221.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-nitril, Phenylbernsteinsäure-mononitril, β-Phenyl-β-cyan-propionsäure $C_{10}H_9O_2N = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Erwärmen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzalmalonsäure-diäthylester in $95^0/_0$igem Alkohol mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. KCN auf dem Wasserbade. Zur Reinigung führt man die rohe Säure in das Calciumsalz über (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 343, 345) oder man destilliert sie unter vermindertem Druck (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 123). —

Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150° (B., K.; AN.). Kp_{10}: 215—218° (AN.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (B., K.). — Wird von verd. Alkalien kaum angegriffen; gibt beim Eindampfen mit überschüssiger Kalilauge Phenylbernsteinsäure und Zimtsäure (B., K.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht das Phenylbernsteinsäure-monoamid vom Schmelzpunkt 158° (S. 867) (AN.). — $AgC_{10}H_8O_2N$. Amorphes Pulver. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (B., K.). — $Ca(C_{10}H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (B., K.). — $Ca(C_{10}H_8O_2N)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_{10}H_8O_2N)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (B., K.).

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-methylester-α-nitril, Phenylbernsteinsäure-methylester-nitril, β-Phenyl-β-cyan-propionsäure-methylester $C_{11}H_{11}O_2N = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzalmalonsäure-dimethylester mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. KCN auf 50° (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 124). — Prismen (aus Benzol + Petroläther, Methyl- oder Äthylalkohol). F: 55°. Kp_{10}: 155—159°. Leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser und Petroläther. — Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure entsteht das Phenylbernsteinsäure-methylester-amid vom Schmelzpunkt 145° (S. 867).

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-äthylester-α-nitril, Phenylbernsteinsäure-äthylester-nitril, β-Phenyl-β-cyan-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzalmalonsäure-diäthylester mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. KCN auf 60° (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 343, 344). — In der Kälte nicht erstarrendes Öl. Kp_{16}: 176° (B., K.). — Wird beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge zur β-Phenyl-β-cyan-propionsäure verseift (B., K.). Beim Erhitzen mit überschüssiger konz. Kalilauge entsteht Phenylbernsteinsäure (B., K.). Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure wird das Phenylbernsteinsäure-äthylester-amid vom Schmelzpunkt 173° (S. 867) gebildet (ANSCHÜTZ, WALTER, *A.* **361**, 75).

2-Nitro-phenylbernsteinsäure $C_{10}H_9O_6N = HO_2C \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-Nitro-phenylbernsteinsäure beim Eintragen von Phenylbernsteinsäure in Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° (FICHTER, WALTER, *B.* **42**, 4312). — Nadeln (aus Wasser). F: 188°. — Bei der Reduktion der ammoniakalischen Lösung mit Ferrosulfat entsteht 3.4-Dihydro-carbostyril-carbonsäure-(4) $C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ NH \text{———} CO\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 3366).

4-Nitro-phenylbernsteinsäure $C_{10}H_9O_6N = HO_2C \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* siehe in dem vorhergehenden Artikel. — Kryställchen (aus Wasser). F: 218—220° (Zers.) (FICHTER, WALTER, *B.* **42**, 4312). — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure und Acetylieren des Reaktionsproduktes entsteht 4-Acetamino-phenylbernsteinsäure (F., W.).

2. ***β-Phenyl-äthan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-isobernsteinsäure, Benzylmalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von Benzylchlorid auf Natriummalonsäurediäthylester in absol.-alkoh. Lösung (CONRAD, *A.* **204**, 174; FITTIG, RÖDERS, *A.* **256**, 91), neben Dibenzylmalonsäure-diäthylester (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* **239**, 92; FITTIG, RÖDERS); man verseift den Ester durch konz. alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (CONRAD; DÖBNER, KERSTEN, *B.* **38**, 2738). Benzylmalonsäure entsteht bei der Reduktion von Benzalmalonsäure mit Natriumamalgam (CLAISEN, CRISMER, *A.* **218**, 139). Durch Kochen von Benzylcyanoform $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)_3$ (S. 981) oder von Benzylmalonsäure-dinitril (S. 870) mit Natronlauge (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 649). Neben anderen Produkten bei der Verseifung von α.α.α'-Tribenzyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester mit Alkalien (FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 1998; vgl. DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1267). — Krystalle (aus Äther), Prismen (aus Benzol oder aus Chloroform + Petroläther). F: 117° (Co.), 120° (FICHTER, SCHIESS), 121° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **15**, 2846). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Benzol (Co.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1085,9 Cal., bei konstantem Volumen: 1085,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 128). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,51 \times 10^{-3}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 450). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $0,49 \times 10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 225). — Zerfällt bei 180° in CO_2 und Hydrozimtsäure (Co., *A.* **204**, 176). Bei der Einw. von höchst konz. Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure werden 2 Mol.-Gew. CO_2 entwickelt (FRANCHIMONT, *R.* **5**, 281). Mit Brom in äther. Lösung entsteht Benzylbrommalonsäure (S. 870) (E. FISCHER, *B.* **37**, 3063). Beim Erwärmen mit Chloral und Pyridin auf 60—70° wird *γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-α-benzyl-buttersäure (Syst. No. 1075) neben geringen Mengen* Hydrozimtsäure gebildet (D., K., *B.* **38**, 2738). Benzylmalonsäure gibt mit Harnstoff und Phosphoroxychlorid Benzylbarbitursäure (Syst. No. 3622) (Co., G., *B.* **15**, 2846). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (Co., *A.* **204**, 176).

— $BaC_{10}H_8O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 1998).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf Malonsäuredimethylester in einer Lösung von Natrium in Methylalkohol (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 1821). — Kp: 282—285°. — Bei der Einw. von Brom in äther. Lösung entsteht Benzylbrommalonsäure-dimethylester (S. 870).

Monoäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylmalonsäure-diäthylester in absol. Alkohol mittels einer Lösung von 1 Mol.-Gew. KOH in absol. Alkohol (MARGUERY, *Bl.* [3] **33**, 542). — Schwachgelbliche Flüssigkeit. Siedet im Vakuum nicht unzersetzt. D_{11}^{11}: 1,1477. Leicht löslich in Wasser. n_D^{19}: 1,51066. — Zersetzt sich bei 180° in CO_2 und Hydrozimtsäure-äthylester. — $KC_{12}H_{13}O_4$. Krystalle. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Benzalmalonsäure-diäthylester in Äther mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser (HENLE, *A.* **348**, 29). Beim Erhitzen von Benzyloxalessigester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ auf ca. 200° unter Abspaltung von Kohlenoxyd (WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 555). Eine weitere Bildung s. im Artikel Benzylmalonsäure. — *Darst.* Man löst 7,2 g Natrium in 150 ccm absol. Alkohol, fügt 50 g Malonsäure-diäthylester und 43 g reines, käufliches Benzylchlorid hinzu. Es tritt starke Erwärmung unter Abscheidung von Natriumchlorid ein. Man dampft den Alkohol auf dem Wasserbade ab, fügt zum Lösen des Natriumchlorids Wasser hinzu und nimmt das Öl mit Äther auf. Die äther. Lösung wird mit K_2CO_3 getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand fraktioniert. Der Ester geht unter 11 mm Druck größtenteils bei 166—169° als dünnflüssiges Öl über (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 44). — Flüssig. Kp: 296—298° (WIS., MÜN.), 300° (CONRAD, *A.* **204**, 175); Kp_{12}: 169° (FITTIG, RÖDERS, *A.* **256**, 92). Siedepunkt unter verschiedenem Druck: BISCHOFF, *B.* **24**, 1060, 1061. D_{15}^{15}: 1,077 (Co.). Unlöslich in Wasser (Co.). — Läßt man auf Natrium-benzylmalonsäure-diäthylester in Äther Jod einwirken, so erhält man einen öligen Benzyljodmalonsäure-diäthylester (?); dieser liefert durch Kochen mit wäßr.-alkoh. Kali und nachfolgende Behandlung mit einem Überschuß von HCl ein Reaktionsprodukt, das teilweise krystallisiert, bei der Destillation unter Entwicklung von CO_2 Äthylalkohol, Essigsäure und Benzaldehyd liefert und möglicherweise eine Benzyl-äthoxy-malonsäure enthält (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *A.* **239**, 114). Benzylmalonsäure-diäthyester gibt beim Schütteln mit konz. wäßr. Ammoniak Benzylmalonsäure-diamid (H. MEYER, *M.* **27**, 1092); dieses entsteht auch neben Benzylmalonsäure-äthylester-amid bei 3tägigem Erhitzen des Diäthylesters mit alkoh. Ammoniak auf 160° (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* **239**, 96). Bei der Einw. von Natriumäthylat und Methyljodid auf den Diäthylester entsteht Methyl-benzyl-malonsäure-diäthylester (S. 881) (Co., BI., *A.* **204**, 177). Der Diäthylester liefert mit Natriumäthylat und Chloressigester γ-Phenyl-propan-α.β.β-tricarbonsäure-triäthylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (F., R., *A.* **256**, 92). Natrium-benzylmalonsäure-diäthylester liefert mit 2-Nitro-benzoylchlorid in Äther Benzyl-[2-nitro-benzoyl]-malonsäure-diäthylester, neben Benzylessigsäureäthylester und Dibenzylmalonsäure-diäthylester (BI., SI., *A.* **239**, 103). Über die Bildung von kolloidalem Kaliumchlorid bei der Umsetzung der Kaliumverbindung des Benzylmalonsäure-diäthylesters mit Chloressigsäureäthylester oder Chloraceton in Benzol oder Äther vgl. PAAL, ZAHN, *B.* **42**, 289. Über die analoge Bildung von kolloidalem Kaliumbromid bezw. Kaliumjodid vgl. P., Z., *B.* **42**, 298, 299.

Äthylester-amid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Benzylmalonsäure-diamid bei 3-tägigem Erhitzen von 1 Tl. Benzylmalonsäure-diäthylester mit 10 Tln. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* **239**, 96). Durch Einleiten von Ammoniak in die Benzollösung des aus dem Benzylmalonsäure-monoäthylester mit Thionylchlorid erhältlichen Esterchlorids (MARGUERY, *Bl.* [3] **33**, 548). Neben Benzylmalonsäure-diamid bei der Einw. alkoh. Ammoniaks auf Dibenzylmalonsäure-diäthylester (BI., SI., *A.* **239**, 98). — Nadeln (aus Alkohol + Äther oder CS_2). F: 92—93° (MAR.), 98° (BI., SI.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem CS_2 (MAR.).

Diamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. Aus Benzylmalonsäure-diäthylester mit konz. wäßr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* **27**, 1092). Neben Benzylmalonsäure-äthylester-amid bei 3-tägigem Erhitzen von 1 Tl. Benzylmalonsäure-diäthylester mit 10 Tln. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* **239**, 96). Neben Benzylmalonsäure-äthylester-amid bei der Einwirkung alkoh. Ammoniaks auf Dibenzylmalonsäure-diäthylester (BI., SI., *A.* **239**, 98). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (BI., SI.; H. M.). Fast unlöslich in Äther (BI., SI.).

Mononitril, β-Phenyl-α-cyan-propionsäure, Benzylcyanessigsäure $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben Dibenzylcyanessigsäure-äthylester bei der Einw. von Benzylchlorid auf trocknen Natriumcyanessigester; man verseift

den rohen Ester in äther. Lösung mit wäßr. Natronlauge (HESSLER, *Am.* **22**, 176, 190). — Krystalle (aus Benzol). F: 101—102°. Löslich in Benzol, Alkohol, Äther, etwas löslich in Wasser. — Spaltet sich beim Erhitzen in CO_2 und Hydrozimtsäurenitril. — $AgC_{10}H_8O_2N$. Weißer krystallinischer Niederschlag.

Äthylester-nitril $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorhergehenden Artikel. — Öl. Kp_{21}: 176—185°; unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit organischen Solvenzien; liefert mit Ammoniak Benzylmalonsäure-amid-nitril (HESSLER, *Am.* **22**, 176).

Amid-nitril, Benzylcyanacetamid $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzaldehyd, Cyanessigester und wäßr. Ammoniak, neben dem Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-phenyl-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) und einer in Wasser unlöslichen Verbindung (GUARESCHI, *C.* **1902** II, 700). Bei der Einw. von Ammoniak auf Benzylcyanessigester (HESSLER, *Am.* **22**, 179). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 130° (H.), 133—133,5° (G.). Sehr wenig löslich in Ligroin (H.). — Bei der Destillation mit PCl_5 unter vermindertem Druck entsteht Benzylmalonsäure-dinitril (H.).

Dinitril $C_{10}H_8N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN)_2$. *B.* Benzylcyanacetamid (s. o.) wird bei 20 mm Druck mit Phosphorpentachlorid erwärmt und destilliert (HESSLER, *Am.* **22**, 180). Durch freiwillige Zersetzung einer unter Erwärmen bereiteten alkoh. Lösung von Benzylcyanoform $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)_3$ (S. 981) beim Stehen (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 649). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 78—79° (HA., O.), 91° (HE.). Kp_{23}: 174° (HE.). Löslich in Alkohol, Äther (HE.; HA., O.), Benzol, Essigester, schwer löslich in Ligroin (HE.). — Löst sich in Natronlauge; gießt man die alkal. Lösung sofort in verd. Säure, so wird Benzylmalonsäure-dinitril regeneriert; läßt man die alkal. Lösung 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen, so bildet sich unter Entwicklung von Ammoniak das Natriumsalz der Benzylcyanessigsäure; beim Erwärmen entsteht unter Entwicklung von mehr Ammoniak das Natriumsalz der Benzylmalonsäure (HE.). — $NaC_{10}H_7N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)$: $C:N \cdot Na$. *B.* Aus Benzylmalonsäure-dinitril und Natrium in Benzol (HE.). Amorphes Pulver. Gibt beim Erhitzen NaCN und Hydrozimtsäurenitril. — $AgC_{10}H_7N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)$: $C:N \cdot Ag$. Niederschlag. Gibt beim Erhitzen AgCN (HE.).

α-Chlor-β-phenyl-isobernsteinsäure-diäthylester, Benzylchlormalonsäurediäthylester $C_{14}H_{17}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen von Natriumchlormalonsäure-diäthylester mit Benzylchlorid (CONRAD, *A.* **209**, 243). — Flüssig. Siedet bei 305° unter teilweiser Zersetzung und Entwicklung von HCl und CO_2. D_{15}^{19}: 1,150. Unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Behandeln mit Kalium- oder Bariumhydroxyd in Alkohol, Benzyltartronsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot (CO_2H)_2$ und wenig Zimtsäure.

Benzylchlormalonsäure-diamid $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Benzylchlormalonsäure-diäthylester und alkoh. Ammoniak in der Kälte (BISCHOFF, EMMERT, *B.* **15**, 1113). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter vorherigem Erweichen gegen 80°.

β(?)-Brom-β-phenyl-isobernsteinsäure $C_{10}H_9O_4Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(CO_2H)_2$ (?). *B.* Bei 2—3tägigem Stehen von Benzalmalonsäure (S. 891) mit konz. Bromwasserstoffsäure (STUART, *Soc.* **49**, 359). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol. — Wird von Wasser in HBr, CO_2 und Zimtsäure zerlegt. Beim Erhitzen mit Alkohol wird Benzalmalonsäure zurückgebildet.

α-Brom-β-phenyl-isobernsteinsäure, Benzylbrommalonsäure $C_{10}H_9O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr \cdot (CO_2H)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzylmalonsäure und $1^1/_3$ Mol.-Gew. Brom in äther. Lösung (E. FISCHER, *B.* **37**, 3063). — Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Chloroform). Schmilzt bei ca. 137° (korr.) unter Gasentwicklung. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroin, in heißem Toluol leichter löslich als in kaltem. — Gibt beim Erhitzen auf 125—130° α-Brom-β-phenyl-propionsäure.

Dimethylester $C_{12}H_{13}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylmalonsäuredimethylester und Brom in Äther (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 1821). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 56°. — Bei der Verseifung mit Natronlauge entsteht Benzyltartronsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$, neben etwas Zimtsäure.

Dinitril $C_{10}H_7N_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr(CN)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Einw. einer absol.-äther. Lösung von Brom auf Natrium-benzylmalonsäure-dinitril (HESSLER, *Am.* **22**, 192). — Platten (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 119—120°. Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser.

α.β-Dibrom-β-phenyl-isobernsteinsäure $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Benzalmalonsäure in $CHCl_3$ (STUART, *Soc.* **49**, 360). — Schmilzt bei 96° unter Abgabe von HBr. — Wird durch Wasser rasch in HBr, CO_2 und α-Bromzimtsäure zerlegt.

4-Jod-benzylmalonsäure $C_{10}H_9O_4I = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von diazotierter 4-Amino-benzylmalonsäure (Syst. No. 1908) mit einer konz. wäßr. Kaliumjodidlösung auf 45—50° (ABDERHALDEN, BROSSA, *B.* **42**, 3413). — Blättchen (aus Wasser). F: 164,4° (korr.). Leicht löslich in Äther und heißem Wasser, schwer in heißem Toluol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

2-Nitro-benzylmalonsäure $C_{10}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht zu 60% neben Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester beim Eintragen von 17,15 g o-Nitro-benzylchlorid in 10%iger alkoh. Lösung in eine gekühlte Lösung von 32 g Malonsäurediäthylester und 4,6 g Natrium in 100 ccm absol. Alkohol; man verseift durch kurzes Erwärmen mit 33%iger Natronlauge (REISSERT, *B.* **29**, 634, 644). — Stäbchen (aus Wasser). F: 161° (Gasentwicklung) (R., *B.* **29**, 645). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Äther, Eisessig, Methylalkohol und Äthylalkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin (R., *B.* **29**, 645). — Bei der Reduktion in saurer Lösung entsteht 3.4-Dihydro-carbostyril-carbonsäure-(3) neben 3.4-Dihydro-carbostyril (R., *B.* **29**, 667). Mit $(NH_4)_2S$ wie auch beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge entsteht 1-Oxy-indol-carbonsäure-(2) (R., *B.* **29**, 646). — $NH_4C_{10}H_8O_6N$. Prismen (aus Wasser). F: 169°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (R., *B.* **29**, 645). — Neutrales Ammoniumsalz. Krystallinisch. F: 172°; schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser (R., *B.* **29**, 645).

Diäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzylmalonsäure und Alkohol mit HCl (REISSERT, *B.* **29**, 634). Eine weitere Bildung siehe im vorangehenden Artikel. — Zähflüssiges Öl, das im Kältegemisch nicht erstarrt und unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliert (REISSERT, *B.* **29**, 635). — Beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140—150° entsteht 2-Nitro-hydrozimtsäure (R., *B.* **29**, 635). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht 3.4-Dihydro-carbostyril-carbonsäure-(3)-äthylester (R., *B.* **29**, 665).

Diamid $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Malonamid, 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. o-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 730). — Nadeln (aus Wasser). F: 234° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol oder Essigester.

3-Nitro-benzylmalonsäure $C_{10}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Bariumsalz entsteht aus dem Amid-nitril (s. u.) durch Behandeln mit Wasserdampf in Gegenwart von Bariumhydroxyd (ISSOGLIO, *C.* **1904 I**, 878).

Amid-nitril, 3-Nitro-benzylcyanacetamid $C_{10}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2.CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) auf Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von wäßr. Ammoniak (ISSOGLIO, *C.* **1904 I**, 877). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton, schwer in Äther.

4-Nitro-benzylmalonsäure $C_{10}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht in kleiner Menge neben Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäurediäthylester aus Malonsäurediäthylester, Natriumäthylat und 4-Nitro-benzylchlorid; die Säure erhält man durch Verseifen mit wäßr. Kalilauge (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* **20**, 434). Der Diäthylester entsteht neben Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäurediäthylester aus 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid in 5%iger alkoh. Lösung und 2 Mol.-Gew. Natriummalonsäurediäthylester (REISSERT, *B.* **29**, 635). — Citronengelbes Pulver. Verkohlt bei 240°, ohne zu schmelzen (L., S.). — Der Diäthylester gibt mit äquimolekularen Mengen Natriumäthylat und 2-Nitro-benzylchlorid [2-Nitro-benzyl]-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester (R.). — $CaC_{10}H_7O_6N$. Citronengelber Niederschlag (L., S.). — $BaC_{10}H_7O_6N$. Citronengelber Niederschlag (L., S.).

Diäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe im vorhergehenden Artikel. — Säulen (aus Petroläther oder Ligroin), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 63° (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* **20**, 435).

Amid-nitril, 4-Nitro-benzylcyanacetamid $C_{10}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) auf Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von wäßr. Ammoniak (ISSOGLIO, *C.* **1904 I**, 878). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in warmem Wasser, sehr wenig löslich in Äther.

β(?)-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_6NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?) *B.* Bei der Einw. konz. Bromwasserstoffsäure auf 2-Nitro-benzalmalonsäure-diäthylester (STUART, *Soc.* **49**, 363). — Krystalle (aus CS_2). F: 68°. — Wird durch Wasser nicht zerlegt.

β(?)-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure $C_{10}H_8O_6NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH(CO_2H)_2$ (?). *B.* Aus 3-Nitro-benzalmalonsäure und konz. Bromwasserstoffsäure (STUART, *Soc.* **49**, 360). — Amorph. — Wird durch Wasser unter Bildung von 3-Nitro-zimtsäure und durch Alkohol unter Bildung von 3-Nitro-benzalmalonsäure zersetzt.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_6NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?) *B.* Aus 3-Nitro-benzalmalonsäure-diäthylester und konz. Bromwasserstoffsäure (STUART, *Soc.* **49**, 361). — Krystalle (aus CS_2). F: 88°. — Wird durch Wasser nicht zersetzt.

β (?)-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure $C_{10}H_8O_6NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH(CO_2H)_2$ (?) *B.* Aus 4-Nitro-benzalmalonsäure und konz. Bromwasserstoffsäure (STUART, *Soc.* **49**, 362). — Wird durch Wasser unter Bildung von 4-Nitro-zimtsäure und durch Alkohol unter Bildung von 4-Nitro-benzalmalonsäure zersetzt.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_6NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Bei der Einw. konz. Bromwasserstoffsäure auf 4-Nitro-benzalmalonsäure-diäthylester (STUART, *Soc.* **49**, 363). — Krystalle (aus CS_2). F: 89°. — Wird durch Wasser oder Alkohol nicht verändert.

α.β-Dibrom-β-[3-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure $C_{10}H_7O_6NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzalmalonsäure und Brom in Gegenwart von $CHCl_3$ (STUART, *Soc.* **49**, 361). — Gibt beim Erhitzen auf 120—140° HBr ab. Wird von Wasser in HBr, CO_2 und α-Brom-3-nitro-zimtsäure zerlegt.

α.β-Dibrom-β-[4-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure $C_{10}H_7O_6NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzalmalonsäure und Brom (STUART, *Soc.* **49**, 362). — Unlöslich in $CHCl_3$. — Gibt beim Erhitzen auf 90—100° HBr ab. Wird von Wasser in HBr, CO_2 und α-Brom-4-nitro-zimtsäure zerlegt.

3. ***α-Phenyl-äthan-α.α-dicarbonsäure, α-Phenyl-isobernsteinsäure, Methyl-phenyl-malonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Phenylmalonsäure-diäthylester, alkoh. Natriumäthylatlösung und Methyljodid; man verseift durch Erwärmen der alkoh. Lösung mit den berechneten Mengen Natriumäthylat und Wasser auf dem Wasserbade (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **28**, 815). — Krystalle. Schmilzt bei 157°, dabei in CO_2 und Hydratropasäure (S. 524) zerfallend. — $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Käsiger Niederschlag. — $CaC_{10}H_8O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe bei der Säure. — Kp_{16}: 165—166° (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **28**, 815).

Iminoäthyläther-nitril, Methyl-phenyl-cyan-acetiminoäthyläther $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(CN)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 0,32 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol, und 3 g Methyljodid auf eine absol.-alkoh. Lösung von 2 g Phenylmalonsäure-dinitril (S. 854) (HESSLER, *Am.* **32**, 128). — Schwach aromatisches Öl. Kp_{16}: 152—153°; Kp_{22-23}: 158—159°. D^{23}: 1,06. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dinitril $C_{10}H_8N_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(CN)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylmalonsäure-dinitrils bei 9-stdg. Erhitzen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr (HESSLER, *Am.* **39**, 73). — Nicht erstarrendes Öl. Kp_{16}: 125—130°.

4. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-o-carbonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. V, S. 491) mit schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **23**, 1562; BOES, *C.* **1902** II, 1119). In geringer Menge bei der Oxydation von ac. Tetrahydro-α-naphthylamin (Syst. No. 1709) mit alkal. $MKnO_4$-Lösung, neben Phthalsäure als Hauptprodukt (BAMB., BAUMANN, *B.* **22**, 968). Aus ac. Tetrahydro-β-naphthylamin bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung, neben geringen Mengen Phthalsäure (BAMB., MÜLLER, *B.* **21**, 1120, 1123). Durch Behandeln der alkal. Lösung von Zimtsäure-o-carbonsäure mit Natriumamalgam und Fällen mit überschüssiger Salzsäure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 2204). Bei mehrstündigem Erhitzen von Dihydroisocumarincarbonsäure $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO-O\\CH_2-CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (BAMB., LODTER, *A.* **288**, 111), oder von Dihydrooxyisocumarincarbonsäure $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO-O\\CH(OH)-CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Syst. No. 2624) (ZINCKE, SCHARFENBERG, *B.* **25**, 408, 1168; BAMB., KI., *B.* **25**, 895) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Bei der Oxydation von 2^1-Amino-2-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 1709) mit alkal. Permanganatlösung, neben Phthalsäure (BAMB., HELWIG, *B.* **22**, 1915). Beim Erhitzen von [2-Carboxy-benzyl]-malonsäure auf 190° (J. WISLICENUS, *A.* **242**, 39). — Nadeln (aus Wasser). F: 165,5° (korr.) (BAMB., MÜ.; BAMB., KI., *B.* **23**, 1562), 165—166° (G., MI.), 165,5—166° (J. W.). Leicht löslich in Wasser (J. W.; BAMB., MÜ.), löslich in Äther, schwer löslich in Benzol (BAMB., MÜ.). — Zerfällt bei der Destillation in α-Hydrindon (Bd. VII, S. 360), CO_2, und Wasser (J. W., KÖNIG, *A.* **275**, 342). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (G., MI.; BAMB., MÜ.). — $BaC_{10}H_8O_4$ (bei 110°). Blättchen oder Nädelchen (aus Wasser). Äußerst leicht löslich in Wasser (BAMB., MÜ.).

β-[2-Cyan-phenyl]-propionsäure-äthylester, 2-Cyan-hydrozimtsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben wenig Bis-[2-cyan-benzyl]-acetessigester (Syst. No. 1374) beim Erwärmen einer mit 13 g Acetessigester und dann mit 15 g o-Cyan-benzylchlorid (S. 468) versetzten Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol (Gabriel, Hausmann, *B.* **22**, 2017). Neben wenig Bis-[2-cyan-benzyl]-malonsäure-diäthylester (S. 1003) beim Erwärmen von Natriummalonsäurediäthylester mit o-Cyan-benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbade; nach der Verjagung des Alkohols übergießt man den Rückstand mit Wasser, preßt die ausgeschiedene Masse ab und verreibt sie mit konz. Salzsäure, wobei der 2-Cyan-hydrozimtsäure-äthylester in Lösung geht (H., *B.* **22**, 2019). — Nadeln und Tafeln (aus Methylalkohol). F: 98—99° (G., H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (G., H.). Löst sich in kalter konz. Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch baldigen Zusatz von Wasser unverändert gefällt (G., H.). Beim Stehen seiner Lösung in konz. Salzsäure, schneller beim Erhitzen derselben geht das Esternitril unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von NH_3 in α-Hydrindon (Bd. VII, S. 360) über (G., H.).

α.β-Dibrom-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-o-carbonsäure, Zimtsäuredibromid-o-carbonsäure $C_{10}H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus Zimtsäure-o-carbonsäure und Brom (Gabriel, Michael, *B.* **10**, 2204; Leupold, *B.* **34**, 2832). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 212—213° (G., M.). — Gibt bei 8-stündigem Kochen mit Eisessig das Lacton der α-Brom-β-oxy-hydrozimtsäure-o-carbonsäure $C_6H_4\langle{}^{CH \cdot CHBr \cdot CO_2H}_{CO}\rangle O$ (Syst. No. 2619) (L.).

α.β-Dibrom-β-[2-cyan-phenyl]-propionsäure-äthylester, α.β-Dibrom-2-cyan-hydrozimtsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_2NBr_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Cyan-zimtsäure-äthylester und Brom (Komppa, *Öf. Fi.* **36**, 125). — Prismen (aus Alkohol). F: 98—99°.

5. ***β-[4-Carboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-p-carbonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-[4-Isopropyl-phenyl]-propionsäure (S. 566) mit verd. Salpetersäure (Widman, *B.* **22**, 2272). Durch Erhitzen von 4-Cyan-hydrozimtsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 120° (Moses, *B.* **33**, 2626). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 277—278° (W.). Zersetzt sich gegen 280° (M.). Sublimierbar; leicht löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol (W.).

β-[4-Cyan-phenyl]-propionsäure, 4-Cyan-hydrozimtsäure $C_{10}H_9O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von 1/2 g 4-Cyan-zimtsäure in 6 ccm Wasser und einigen Tropfen Natron und Schütteln mit 12 g 5%igem Natriumamalgam (Moses, *B.* **33**, 2625). — Prismen (aus viel Wasser). F: 135—136°.

α.β-Dibrom-β-[4-carboxy-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-p-carbonsäure, Zimtsäuredibromid-p-carbonsäure $C_{10}H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5 Tln. Zimtsäure-p-carbonsäure, 4,5 Tln. Brom und etwas Wasser bei 100° (Löw, *A.* **231**, 371). — Krystalle (aus Methylalkohol). Unschmelzbar. Schwer löslich in Äther, leicht in Methylalkohol.

β-[2-Nitro-4-carboxy-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-hydrozimtsäure-carbonsäure-(4) $C_{10}H_9O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Hydrozimtsäure-p-carbonsäure in ein warmes Gemisch von 10 Tln. rauchender Salpetersäure und 20 Tln. konz. Schwefelsäure (Widman, *B.* **22**, 2273). — Krystallinisch. F: 191—192°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und verd. Essigsäure, unlöslich in Benzol. — Wird von ammoniakalischem Ferrosulfat zu 2-Oxo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(7) (s. nebenstehende Formel) reduziert.

$HO_2C \cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{NH \cdot CO}\rangle$

α.β-Dibrom-β-[2-nitro-4-carboxy-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure-carbonsäure-(4), 2-Nitro-zimtsäuredibromid-carbonsäure-(4) $C_{10}H_7O_6NBr_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-zimtsäure-carbonsäure-(4) und Brom bei 100° (Löw, *A.* **231**, 372). — Zersetzt sich bei 220°. — Liefert mit konz. Natronlauge [2-Nitro-4-carboxy-phenyl]-propiolsäure.

6. ***α-[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure, α-Methyl-homophthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Dinitril entsteht beim Vermischen einer lauwarmen Lösung von 5,7 g Homophthalsäure-dinitril (S. 859) in 30 ccm absol. Alkohol mit 3 ccm Methyljodid und dann mit einer Lösung von 2,25 g Kali in 20 ccm Alkohol; man verseift durch 2-stdg. Erhitzen mit 4—5 Tln. rauchender Salzsäure auf 190—200° (Gabriel, *B.* **20**, 2501, 2504). — Krystallpulver. F: 146—147°. — $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Flockiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird.

Dinitril $C_{10}H_8N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* siehe bei der Säure. — Krystalle. Triklin pinakoidal (FOCK, *Z. Kr.* **15**, 262; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 557). F: 36—37° (GABRIEL, *B.* **20**, 2501). Kp: 284—286° (GA.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (GA.). Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (GA.). — Geht bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure in das Imid der α-Methyl-homophthalsäure (1.3-Dioxy-4-methyl-isochinolin, Syst. No. 3137) über (GA.).

7. ***α-[4-Carboxy-phenyl]-propionsäure, α-Methyl-homoterephthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Methyl-hydratropasäure (S. 551) mit alkal. Permanganatlösung (ERRERA, *G.* **21** I, 82). — Blättchen (aus Wasser). F: 222—223°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Petroläther.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure (ERRERA, *G.* **21** I, 83). — Flüssig. Unlöslich in Wasser.

Diamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt die Säure mit der berechneten Menge PCl_5 in das Dichlorid über und behandelt dieses mit Ammoniak (ERRERA, *G.* **21** I, 84). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 227—229°. Unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther, wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser.

8. ***o-Phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Dinitril entsteht beim Stehen von o-Xylylendibromid (Bd. V, S. 366) mit etwas mehr als der berechneten Menge KCN, gelöst in wenig Wasser und dem 2—3fachen Vol. Alkohol (BAEYER, PAPE, *B.* **17**, 447; MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 175); man verseift durch verd. Schwefelsäure (BAE., P.). Entsteht neben Homophthalsäure beim Eintragen von 44 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in Wasser und 300 g 20%iger Schwefelsäure, zu der mit Wasser verd. Lösung von 10 g cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 971) in Eisessig (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 76). Entsteht auch bei der Oxydation des trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 971) mit Kaliumdichromat in saurer Lösung (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 517). Beim Kochen von o-Phenylendiessigsäure-diamid (s. u.) mit wäßr. Alkali (M., TH., *Soc.* **93**, 176). Bei 12-stdg. Kochen von 1-Cyan-hydrindon-(2) (Syst. No. 1296) mit überschüssiger wäßr. Kalilauge (M., TH., *Soc.* **93**, 180). — Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 148,5—149° (BAM., L.), 150° (BAE., P.; M., TH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser (BAE., P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,111\times 10^{-4}$ (BREDIG, *A.* **288**, 79). — Bei der Destillation des Calciumsalzes entsteht etwas β-Hydrindon (Bd. VII, S. 363) (SCHAD, *B.* **26**, 222; WISLICENUS, BENEDIKT, *A.* **275**, 352). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Amorphe Flocken (BAM., L.). Unlöslich in Wasser (BAE., P.). — $CaC_{10}H_8O_4 + 2H_2O$ (W., BE., *A.* **275**, 352). — $BaC_{10}H_8O_4$. Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich (BAM., L.).

Diamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dinitril (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 176). — Nadeln (aus Wasser). F: 198°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Dinitril, o-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* siehe oben im Artikel o-Phenylendiessigsäure. — Krystalle (aus Äther) (BAEYER, PAPE, *B.* **17**, 447). Krystallisiert aus Methylalkohol oder Äthylalkohol in zwei Formen, und zwar unterhalb + 18° in Nadeln, oberhalb + 18° in Prismen; die Nadeln sind sehr labil und gehen meist unmittelbar in die stabilen Prismen über (MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 175). F: 59—60° (B., P.), 60° (M., TH.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (B., P.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (B., P.). — Kocht man eine alkoh. Lösung des Dinitrils (10 g Dinitril in 40 ccm Alkohol) im Wasserstoffstrom in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (1 ccm einer Lösung von 1 g Natrium in 10 ccm Alkohol), so erhält man 2-Imino-1-cyan-hydrinden (Syst. No. 1296) (M., TH.). Trägt man in eine siedende Lösung von 5 g Dinitril in 200 ccm absol. Alkohol allmählich 16 g Natrium ein, so erhält man $1^2.2^2$-Diamino-1.2-diäthyl-benzol (Syst. No. 1780) (ZANETTI, *G.* **22** II, 512) und 2-Amino-2-methyl-hydrinden (Syst. No. 1709) (Z., vgl. dazu v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49** [1916], 2644, 2648).

9. ***m-Phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Dinitril entsteht beim Erhitzen von m-Xylylendibromid (Bd. V, S. 374) in Alkohol mit einer wäßr. Cyankaliumlösung am Rückflußkühler; man verseift durch alkoh. Kali (KIPPING, *Soc.* **53**, 41; *B.* **21**, 42; ODDO, *G.* **23** II, 337). — Nadeln (aus Wasser). F: 170° (K.; OD.). Destilliert unter geringer Zersetzung und ohne ein Anhydrid zu bilden (K.; OD.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; kaum löslich in $CHCl_3$ (K.; OD.). — $KC_{10}H_9O_4$. Schuppen. F: 231—232° (OD.). — $K_2C_{10}H_8O_4 + H_2O$ (OD.). — $K_2C_{10}H_8O_4 + 7H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure $6H_2O$ und wird beim Erhitzen auf 115—120° wasserfrei

(OD.). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag (K.; OD.). — $PbC_{10}H_8O_4$. Voluminöser Niederschlag (OD.).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid (ODDO, *G.* **23** II, 341). — Flüssig. Kp: 298—300°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und CS_2.

Dinitril, m-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* siehe im Artikel m-Phenylendiessigsäure, S. 874. — Krystallinisch. F: 28—29° (KIPPING, *Soc.* **53**, 42; *B.* **21**, 42). Kp_{300}: 305—310° (teilweise Zersetzung) (K.); Kp_{20-30}: 170° (ODDO, *G.* **23** II, 337). Löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ (K.; OD.), Benzol (OD.), unlöslich in Wasser und Ligroin (K.). Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: OD.

10. ***p-Phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Dinitril entsteht beim Behandeln von p-Xylylendichlorid (Bd. V, S. 384) (ZINCKE, KLIPPERT, *B.* **9**, 1767) oder von p-Xylylendibromid (Bd. V, S. 385) (BIEDERMANN, *B.* **5**, 703; KIPPING, *Soc.* **53**, 44; *B.* **21**, 43) mit Alkohol und Cyankalium; man verseift durch konz. Salzsäure (Z., KL.) oder durch äthylalkoholisches (B.; Z., KL.) oder methylalkoholisches Kali (KI.). — Nadeln (aus Wasser). F: 236° (Zers.) (B.), 240—241° (KI.), 244° (Z., KL.). Destilliert, ohne ein Anhydrid zu bilden (KI.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B.; Z., KL.; KI.); schwer löslich in Chloroform, Petroläther und CS_2 (Z., KL.). — $CuC_{10}H_8O_4$. Grünes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser (Z., KL.). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$ (Z., KL.; KI.). — $CaC_{10}H_8O_4 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). In heißem Wasser nicht viel mehr löslich als in kaltem (Z., KL.). — $CaC_{10}H_8O_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (Z., KL.). — $BaC_{10}H_8O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Z., KL.). — $ZnC_{10}H_8O_4$. Amorpher, in Wasser und Alkohol fast unlöslicher Niederschlag (Z., KL.).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Blättchen. F: 56,5—57° (ZINCKE, KLIPPERT, *B.* **9**, 1768). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. F: 57,5—58° (Z., K., *B.* **9**, 1768).

Diamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen von p-Phenylendiessigsäure-dinitril mit alkoh. Kali (Z., K., *B.* **9**, 1768). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 290°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Bis-iminoäthyläther $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4[CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus p-Phenylendiessigsäure-dinitril mit Alkohol und HCl (GLOCK, *B.* **21**, 2660). — $C_{14}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 240°. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Geht an feuchter Luft in p-Phenylendiessigsäure-diamid über. Gibt mit alkoh. Ammoniak das salzsaure p-Phenylendiessigsäure-diamidin.

Dinitril, p-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* siehe oben im Artikel p-Phenylendiessigsäure. — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Äther). F: 98° (ZINCKE, KLIPPERT, *B.* **9**, 1767), 96° (KIPPING, *Soc.* **53**, 44; *B.* **21**, 44). Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, in $CHCl_3$ und Äther (Z., KL.). — Bei längerem Stehen oder beim Erhitzen einer mit H_2S gesättigten alkoh.-ammoniakalischen Lösung entsteht [p-Phenylen-bis-thioessigsäure]-diamid (s. u.) (Z., KL.). Beim Behandeln mit Natriumäthylat und Benzylchlorid entsteht das Dinitril der $\alpha.\alpha'$-p-Phenylen-di-[hydrozimtsäure] $C_6H_4[CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN]_2$ (S. 967) (RATTNER, *B.* **21**, 1318).

Diamidin $C_{10}H_{14}N_4 = C_6H_4[CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus salzsaurem p-Phenylendiessigsäure-bis-iminoäthyläther (s. o.) und alkoh. Ammoniak; man zersetzt das salzsaure Salz durch starke Natronlauge (GLOCK, *B.* **21**, 2660). — Blättchen. F: 182°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Zieht begierig CO_2 an. — $C_{10}H_{14}N_4 + 2HCl$. Prismen. Schmilzt nicht bei 240°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

[p-Phenylen-bis-thioessigsäure]-diamid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CS\cdot NH_2)_2$ bezw. $C_6H_4[CH_2\cdot C(SH):NH]_2$. *B.* Aus p-Phenylendiessigsäure-dinitril (s. o.) in einer mit H_2S gesättigten alkoh.-ammoniakalischen Lösung bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr (ZINCKE, KLIPPERT, *B.* **9**, 1768). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 205—206° (Zers.). — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoh. Kali in NH_3, H_2S und p-Phenylendiessigsäure.

11. ***3 oder 5-Methyl-2-carboxy-phenylessigsäure, 6 oder 4-Methyl-homophthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben Propionsäure beim Kochen von Dioxy-methyl-äthyl-naphthalin (aus m-Xylol, Äthylmalonsäuredichlorid und $AlCl_3$) (Bd. VI, S. 988) oder der daraus durch Erhitzen mit Barytwasser entstehenden Säure $CH_3\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ oder $CH_3\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1294) mit CrO_3 und verd. Schwefelsäure (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **3**, 126). — Nadeln (aus

Alkohol). Schmilzt gegen 178°, dabei in CO_2 und eine Säure $C_9H_{10}O_2$ vom Schmelzpunkt 113—114° zerfallend. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

12. ***2-Äthyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4-Äthyl-isophthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 5-Brom-4-acetyl-isophthalsäure (Syst. No. 1337) mit Natriumamalgam (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 174). — Pulver (aus Wasser). Schmilzt bei 266—267° unter Braunfärbung. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Benzin und kaltem Wasser.

13. ***5-Äthyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 5-Äthyl-isophthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Neben Oxalsäure beim Erhitzen eines Gemisches von Brenztraubensäure und Propionaldehyd mit Barytwasser (DOEBNER, *B.* **23**, 2379; **24**, 1746). — Blättchen (aus Aceton + Wasser). F: 263—264°. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, mäßig in Wasser, unlöslich in Petroläther. — $CaC_{10}H_8O_4 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{10}H_8O_4 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

14. ***1.4-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.3), 3.6-Dimethyl-phthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2479) entsteht beim Erhitzen von Hyposantonin oder Isohyposantonin (Syst. No. 2464), gelöst in verd. Natronlauge, mit allmählich zugesetzter wäßr. Permanganatlösung; beim Auflösen in 90%igem Alkohol geht das Anhydrid in die Säure über (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 44). — Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (BUCCA, *G.* **22** I, 48; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 759). F: 96°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und Essigester, mäßig in kaltem Wasser, schwer in Ligroin (GU., GR.-CR.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Anhydrid (GU., GR.-CR.). Beim Destillieren mit Baryt entsteht p-Xylol (GU., GR.-CR.). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag (GU., GR.-CR.).

15. ***3.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.5-Dimethyl-phthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von eso-Acetyl-mesitylen (Bd. VII, S. 332) mit $KMnO_4$, neben 2.6-Dimethyl-terephthalsäure (NOYES, *Am.* **20**, 810). — Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Äther. — Bildet beim Erhitzen ein Anhydrid (Syst. No. 2479).

16. ***2.3-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4.5-Dimethyl-isophthalsäure*** oder ***2.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2.5-Dimethyl-isophthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isodurol (Bd. V, S. 430) mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr auf 115—130°, neben 2.6-Dimethyl-terephthalsäure, 3.4.5-, 2.3.5- und 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure (JANNASCH, WEILER, *B.* **27**, 3444; **28**, 531). — Prismen (aus Aceton). F: 335,5° (J., W., *B.* **28**, 533). — Gibt bei der Esterifizierung mit Alkohol und HCl einen neutralen Ester (J., W., *B.* **28**, 532). — $CaC_{10}H_8O_4 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser (J., W., *B.* **28**, 533).

17. ***1.3-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.5), 2.6-Dimethyl-terephthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Neben 2.5- oder 4.5-Dimethyl-isophthalsäure (s. o.), 3.4.5-, 2.3.5- und 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure, beim Erhitzen von Isodurol (Bd. V, S. 430) mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr auf 115—130° (JANNASCH, WEILER, *B.* **27**, 3444; **28**, 531). Durch Oxydation von eso-Acetyl-mesitylen (Bd. VII, S. 332) mit $KMnO_4$, neben 3.5-Dimethyl-phthalsäure (NOYES, *Am.* **20**, 809). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Aceton). F: 297—298° (J., W.; vgl. N., *Am.* **20**, 808). Sublimiert in Prismen unter geringfügiger Zersetzung (J., W.). Leicht löslich in Aceton (J., W.), sehr wenig in Wasser, schwer in Äther (N., *Am.* **20**, 810), kaum in Ligroin (J., W.). — Liefert beim Schmelzen kein Anhydrid (J., W.). Gibt mit Methylalkohol und HCl den 2.6-Dimethyl-terephthalsäure-methylester-(4) (N.; vgl. dazu J., W., *B.* **28**, 532, 534). — $CaC_{10}H_8O_4 + 2H_2O$. Nadeln. Ungemein leicht löslich in Wasser (J., W.).

2.6-Dimethyl-terephthalsäure-methylester-(4), 2.6-Dimethyl-terephthal-4-methylestersäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)(CO_2 \cdot CH_3)$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-terephthalsäure, Methylalkohol und HCl (NOYES, *Am.*, **20**, 811). — Nadeln (aus Wasser). F: 189—190°.

2.6-Dimethyl-terephthalsäure-amid-(4), 2.6-Dimethyl-terephthal-4-amidsäure $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)(CO \cdot NH_2)$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-terephthalsäure-methylester-(4) und NH_3 (NOYES, *Am.* **20**, 812). — Nadeln (aus Wasser). F: 246°.

18. ***4.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4.5-Dimethyl-phthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von $1^1.2^1$-Dioxy-1.2.4.5-tetramethylbenzol (Bd. VI, S. 948) mit 4%iger Permanganatlösung (KORCZYŃSKI, *B.* **35**, 871). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123°.

19. ***2.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dimethyl-terephthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Neben 4.6-Dimethyl-isophthalsäure bei der Oxydation von Durol (Bd. V, S. 431) mit verd. Salpetersäure oder von 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure (S. 554) mit alkal. Permanganatlösung (SCHNAPAUFF, *B.* **19**, 2510). Neben 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure und 4.6-Dimethyl-isophthalsäure bei der Oxydation von 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1292) mit verd. Salpetersäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 512, 514). — Krystalle (aus Alkohol). Sublimiert in Blättchen, ohne zu schmelzen (SCH.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (SCH.). — Beim Destillieren des Bariumsalzes mit Kalk entsteht p-Xylol (SCH.). — $BaC_{10}H_8O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (SCH.).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 114°; Kp: 297° (korr.) (SCHNAPAUFF, *B.* **19**, 2510).

20. ***2.4-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4.6-Dimethyl-isophthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei längerem Erhitzen von 4.6-Dibrom-m-xylol in Äther, Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam bei 110° unter Druck; man verseift durch alkoh. Kalilauge (SCHNAPAUFF, *B.* **19**, 2509). 4.6-Dimethyl-isophthalsäure entsteht neben 2.5-Dimethyl-terephthalsäure bei der Oxydation von Durol (Bd. V, S. 431) mit verd. Salpetersäure oder von 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure (S. 554) mit alkal. Permanganatlösung (SCH., *B.* **19**, 2510). Bei der Oxydation von 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1292) mit verd. Salpetersäure, neben 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure und 2.5-Dimethyl-terephthalsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 512, 514). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 320° und sublimiert in Blättchen (SCH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem, ziemlich leicht in heißem Alkohol (SCH.). — Beim Destillieren des Bariumsalzes mit Kalk entsteht m-Xylol (SCH.). — $BaC_{10}H_8O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (SCH.).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoh. Lösung der Säure (SCHNAPAUFF, *B.* **19**, 2509). — Nadeln oder Tafeln (aus Methylalkohol). F: 76°.

21. ***Derivat der 4.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2) oder der 2.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4) oder der 2.4-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5)*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$.

Dinitrodimethylbenzoldicarbonsäure-dibromid $C_{10}H_6O_6N_2Br_2 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_2(COBr)_2$. *B.* Beim Eintragen von eso-Dibrom-durol (Bd. V, S. 432) in rauchende Salpetersäure (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4159). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 122°.

4. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. ***α-Phenyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α-Phenyl-glutarsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des α-Phenyl-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylesters mit alkoh. Kali (FICHTER, MERCKENS, *B.* **34**, 4175). Durch Kochen von α-Phenyl-propan-α.α.γ-tricarbonsäure-triäthylester mit Salzsäure (F., M.). — Krystalle (aus Benzol oder Äther + Petroläther). F: 82—83°. Beim Liegen an trockner Luft findet langsam, im Exsiccator rasch, teilweise Übergang in das Anhydrid statt; bei der Destillation im Vakuum verläuft diese Reaktion quantitativ. Bei 50-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-phenyl-glutarsaurem Natrium, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 155° entsteht γ-Phenyl-γ-benzal-buttersäure (S. 703). — $C_{11}H_{12}O_4 + H_2O$. *B.* Durch Kochen des Anhydrids mit Wasser. Leicht verwitternde Nadeln. — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4$. Lichtempfindlich. $CaC_{11}H_{10}O_4 + 4H_2O$. Nädelchen (aus Wasser). — $BaC_{11}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. — $ZnC_{11}H_{10}O_4 + 7H_2O$. Nädelchen. In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem Wasser.

2. ***γ-Phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, γ-Phenyl-brenzweinsäure, Benzylbernsteinsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von γ-Phenyl-itaconsäure $C_6H_5 \cdot CH{:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 899) (FITTIG, RÖDERS, *A.* **256**, 88) oder deren Isomeren, der geometrisch isomeren „Phenylaticonsäure", der Phenylcitraconsäure $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ \| \\ HC \cdot CO_2H \end{matrix}$ oder der entsprechenden Phenylmesaconsäure (F., BROOKE, *A.* **305**, 40) mit überschüssigem Natriumamalgam. Entsteht neben γ-Phenyl-buttersäure bei 10-stdg. Kochen von 10 g γ-Phenyl-paraconsäure $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ O \text{———————} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) mit 100 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 15 g rotem Phosphor (F., SHIELDS, *A.* **288**, 207). Aus α-Benzyl-α-carboxy-bernsteinsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 982)

beim Erhitzen für sich auf 130—160° oder beim Eindampfen oder Kochen der wäßr. Lösung (F., R., *A.* **256**, 95, 96). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Äthan-*a.a.β.β*-tetracarbonsäure-tetraäthylester mit Natriumäthylat und Benzylchlorid im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht der nicht isolierte *γ*-Phenyl-propan-*a.a.β.β*-tetracarbonsäure-tetraäthylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$; dieser Ester liefert beim Verseifen eine ölige Säure, die beim Erhitzen in CO_2 und Benzylbernsteinsäure zerfällt (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 449; P., *Soc.* **53**, 11). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 160° (F., SH.), 161° (F., R.; F., BR.). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol (F., R.; F., SH.), löslich in Äther (F., R.), schwer löslich in Chloroform, Benzol und CS_2 (F., SH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,1 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 459). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Anhydrid (Syst. No. 2479) über (F., R.). — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4$. Flockiger Niederschlag. Färbt sich am Licht dunkel (F., R.). — $CaC_{11}H_{10}O_4$. Pulveriger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser (F., R.). — $BaC_{11}H_{10}O_4 + {}^1/_2 H_2O$. Krystallkrusten (F., R.).

3. ***γ*-Phenyl-propan-*a.a*-dicarbonsäure, [*β*-Phenäthyl]-malonsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. [*β*-Brom-äthyl]-benzol auf $1^1/_2$ Mol.-Gew. Natriummalonester; man verseift ihn durch Erwärmen mit Kalilauge (D: 1,32) auf dem Wasserbad (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2211). — Nädelchen (aus Wasser, Benzol oder Toluol). F: 130—131° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Verwandelt sich beim Erhitzen in *γ*-Phenylbuttersäure. Mit Brom entsteht [*β*-Phenäthyl]-brommalonsäure.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Öl. Kp_{16}: 178—182° (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2211).

[*β*-Phenäthyl]-brommalonsäure $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus [*β*-Phenäthyl]-malonsäure in Äther mit Brom bei Tageslicht (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2212). — Nadeln (aus Wasser). F: 158° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Benzol und Toluol. — Geht beim Erhitzen auf 160—165° in *a*-Brom-*γ*-phenyl-buttersäure über.

4. ***β*-Phenyl-propan-*a.γ*-dicarbonsäure, *β*-Phenyl-glutarsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypobromit auf Phenyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 706), neben Bromoform (VORLÄNDER, KOHLMANN, *B.* **32**, 1879). Beim Erhitzen von *β*-Phenyl-glutaconsäure (F: 154—155°) (S. 902) mit HI und P im geschlossenen Rohr auf 150° (FEIST, POMME, *A.* **370**, 81). Man kocht den aus Natriummalonsäurediäthylester und Zimtsäureäthylester in Gegenwart von absol. Alkohol entstandenen *β*-Phenyl-propan-*a.a.γ*-tricarbonsäure-triäthylester $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 982) mit Alkalilauge oder besser Barytwasser und erhitzt das durch verd. Salzsäure ausgeschiedene Öl auf 110—120° (MICHAEL, *Am.* **9**, 115; *J. pr.* [2] **35**, 352; vgl. V., HERRMANN, *A.* **320**, 80, 83; *C.* **1899** I, 730). Auch bei der Einw. von siedender Salzsäure auf das Säuregemisch, das man durch Kondensation von Natriummalonsäure-bis-methylanilid mit Zimtsäureäthylester und Verseifung mit Kalilauge erhält, wird *β*-Phenyl-glutarsäure gebildet (V., H., *B.* **31**, 1828). Bei der Einw. von siedender Salzsäure auf die aus Natriummalonsäurediäthylester und Zimtsäureamid entstehende Verbindung $C_6H_5 \cdot CH<\begin{matrix} CH_2 \text{———} CO \\ CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3367) (V., H., *A.* **320**, 87; *C.* **1899** I, 730). Aus Benzaldimalonsäure-tetramethylester (S. 999) durch Behandlung mit konz. Bromwasserstoffsäure (MEERWEIN, *A.* **360**, 345), ebenso aus rohem Benzaldimalonsäure-tetraäthylester, erhalten durch Kondensation von Natriummalonester mit Benzalmalonsäure-diäthylester (AVERY, BOUTON, *Am.* **20**, 511). Auch aus freier Benzaldimalonsäure (erhalten aus ihrem rohen Ester durch Verseifung mit Kalilauge in wäßr.-alkoh. Lösung) durch Erhitzen auf 100—130° (STAUDINGER, *A.* **341**, 112). Beim Kochen von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot (HO)C \cdot CH_2 \text{———} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 1456) mit $60^0/_0$iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* **35**, 393; vgl. RABE, *A.* **313**, 162; R., ELZE, *A.* **323**, 103). — Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus Benzol). F: 137—138° (KN., FR.), 138° (V., H., *A.* **320**, 83; *C.* **1899** I, 730; FEIST, P.), 139—139,5° (ST.), 140° (A., BOU.), 142—143° (MI.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (A., BOU.), Essigester (MI.), schwer löslich in Benzol (MI.; A., BOU.; V., H., *A.* **320**, 83; *C.* **1899** I, 730), unlöslich in Petroläther (A., BOU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,7 \times 10^{-5}$ (V., H., *A.* **320**, 83). — Wird von alkal. Permanganatlösung nur schwierig angegriffen (V., H., *A.* **320**, 83; *C.* **1899** I, 730; ME.). Liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 80—90° ein Gemisch der drei isomeren *β*-Nitrophenyl-glutarsäuren (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2074; **36**, 2670; **40**, 1586; vgl. AVERY, BEANS, *Am.* **28**, 55). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Erhitzen mit Acetylchlorid (A., BOU.), oder eim Kochen mit Essigsäureanhydrid (V., H., *A.* **320**,

85; *C.* **1899** I, 730) in das Anhydrid (Syst. No. 2479) über. Der Diäthylester liefert mit Oxalester und Natriumäthylat 2-Phenyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1357) (DIECKMANN, *B.* **32**, 1932). — $(NH_4)_2C_{11}H_{10}O_4$. Blättchen (V., H., *A.* **320**, 84; *C.* **1899 I**, 730). — $CuC_{11}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Grüner, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (A., BOU.). — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (MI.; A., BOU.). — $BaC_{11}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser (A., BOU.).

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 5 g β-Phenyl-glutarsäure mit 30 ccm Methylalkohol und 3 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (VORLÄNDER, HERRMANN, *B.* **31**, 1828; *A.* **320**, 84). — Prismen oder Nadeln (aus Methylalkohol). F: 86—87°.

α.β-Dibrom-β-phenyl-glutarsäure $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CBr(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Phenyl-glutaconsäure vom Schmelzpunkt 154—155° (S. 902) in Eisessig mit Brom in Chloroform bei direktem Sonnenlicht (FEIST, POMME, *A.* **370**, 81). — Krystalle (aus Chloroform + wenig Essigester). F: 166° (Zers.).

β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure und β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure beim Behandeln von β-Phenyl-glutarsäure (S. 878) mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 80—90°; man trennt das abgeschiedene Gemisch der drei isomeren Säuren durch Auskochen mit wenig Wasser, wobei nur die 2-Nitro-Säure und die 3-Nitro-Säure in Lösung gehen; behandelt man die so erhaltene Lösung mit Schwefelwasserstoff in Ammoniak und säuert an, so wird die unverändert gebliebene 2-Nitro-Säure ausgefällt (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2074; **36**, 2670; **40**, 1586; vgl. AVERY, BEANS, *Am.* **28**, 55). Aus 2-Nitro-benzaldimalonsäure-tetramethylester (S. 999) durch Behandlung mit konz. Bromwasserstoffsäure (M., *A.* **360**, 346). Aus β-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-glutarsäure (Syst. No. 1908) durch Diazotieren mit Amylnitrit in alkoh. Salzsäure und Verkochen des erhaltenen Diazoniumchlorids mit Alkohol (SCH., M., *B.* **36**, 2672, 2676; **40**, 1589). — Prismen (aus Wasser). F: 20,5° (SCH., M., *B.* **40**, 1588; M.). Löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther (SCH., M., *B.* **36**, 2672). 100 g Wasser lösen bei 100° 15,8 g (SCH., M., *B.* **40**, 1588). — Bei der Reduktion mit alkoholisch-salzsaurer Zinnchlorürlösung entsteht 2-Oxo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-essigsäure-(4) $C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\\NH\text{———————}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3366) (SCH., M., *B.* **35**, 2076; **36**, 2670; **40**, 1586). Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure β-[2.6-Dinitro-phenyl]-glutarsäure (S. 880) (SCH., M., *B.* **36**, 2674). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2479) (SCH., M., *B.* **36**, 2673).

Dimethylester $C_{13}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **36**, 2673). — Prismen (aus Äther). F: 65,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigester.

β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure und β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure beim Behandeln von β-Phenyl-glutarsäure (S. 878) mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 80—90° (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2074; **36**, 2670; **40**, 1586; vgl. AVERY, BEANS, *Am.* **28**, 55). Man kondensiert 3-Nitro-zimtsäureester mit Natriummalonester zu dem — nicht näher untersuchten — β-[3-Nitro-phenyl]-propan-α.α.γ-tricarbonsäure-triäthylester und erwärmt diesen gelinde mit verd. Bromwasserstoffsäure (AVERY, GERE, *Am.* **28**, 51). Aus 3-Nitro-benzaldimalonsäure-tetraäthylester (S. 1000) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 509). Beim Digerieren von 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CH_3\cdot(HO)C\cdot CH_2\text{———————}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 1456) mit 5%iger Natronlauge (KNOEVENAGEL, SCHÜRENBERG, *A.* **303**, 235; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 105). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 203° (KÖTZ), 205—206° (KN., SCHÜ.; A., G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (KN., SCHÜ.; A., G.), löslich in Eisessig (KN., SCHÜ.), schwer löslich in Chloroform und Benzol (KN., SCHÜ.; A., G.), Ligroin (KN., SCHÜ.) und Petroläther (A., G.). 100 g Wasser lösen bei 100° 3,6 g (SCHR., M., *B.* **40**, 1588). — Gibt bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SCHR., M., *B.* **40**, 1587; KÖTZ) oder mit Schwefelammonium (SCHR., M., *B.* **40**, 1587; vgl. KÖTZ) β-[3-Amino-phenyl]-glutarsäure (Syst. No. 1908). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2479) (A., G.). — $CuC_{11}H_9O_6N$. Grünes, amorphes Pulver (A., G.). — $Ag_2C_{11}H_9O_6N$. Amorphes Pulver (A., G.). — $CaC_{11}H_9O_6N + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (A., G.). — $BaC_{11}H_9O_6N$. Krystallinischer Niederschlag (A., G.).

β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure und β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure beim Behandeln von

β-Phenyl-glutarsäure (S. 878) mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 80—90° (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2074; **36**, 2670; **40**, 1586; vgl. AVERY, BEANS, *Am.* **28**, 55). Aus 4-Nitro-benzal-dimalonsäure-tetraäthylester (S. 1000) beim Behandeln mit konz. Salzsäure (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 508). Beim Erwärmen von 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot (HO)C\cdot CH_2 \text{———————} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 1456) mit $5^0/_0$iger Kalilauge auf dem Wasserbade bei 50° (KNOEVENAGEL, HOFFMANN, *A.* **303**, 239; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 105). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol). F: 235° (KN., H.; KÖTZ), 237° (A., B.), 240° (SCH., M., *B.* **35**, 2074). Löslich in Alkohol und Eisessig (KN., H.; SCH., M., *B.* **35**, 2074; A., B.), schwer löslich in Wasser (KN., H.; A., B.), unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin (KN., H.; A., B.) und Chloroform (A., B.). — Bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SCH., M., *B.* **35**, 2075; KÖTZ) oder mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung (SCH., M., *B.* **35**, 2075) entsteht β-[4-Amino-phenyl]-glutarsäure (Syst. No. 1908). Liefert bei kurzem Erwärmen mit einem Gemisch aus der 10-fachen Menge rauchender Salpetersäure und der 6-fachen Menge konz. Schwefelsäure β-[2.4-Dinitro-phenyl]-glutarsäure (SCH., M., *B.* **35**, 2075). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2479) (A., B.). — $Ag_2C_{11}H_9O_6N$. Körnige, lichtbeständige Fällung (A., B.). — $CaC_{11}H_9O_6N$. Flocken, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (A., B.). — $BaC_{11}H_9O_6N$. Krystallinische Fällung (A., B.).

Dimethylester $C_{13}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Syst. No. 2479) und absol. Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (AVERY, BEANS, *Am.* **28**, 58). — Platten (aus Alkohol). F: 62° (A., B.), 65° (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2074). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol (A., B.).

β-[2.4-Dinitro-phenyl]-glutarsäure $C_{11}H_{10}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 50 g β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure mit einem Gemisch aus 500 g rauchender Salpetersäure und 300 g konz. Schwefelsäure (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2075). — Nadeln (aus Wasser). F: 177° (SCH., M., *B.* **35**, 2075). — Wird von alkoholisch-salzsaurer Zinnchlorürlösung in Alkohol zu 7-Nitro-2-oxo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-essigsäure-(4) $O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2 \\ \diagdown NH \text{————————} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3366) reduziert; mit stark überschüssigem Zinnchlorür entsteht β-[2.4-Diamino-phenyl]-glutarsäure (Syst. No. 1908) (SCH., M., *B.* **35**, 2077). Die Einw. von H_2S in ammoniakalischer Lösung führt bei gemäßigter Reaktion zu β-[2-Nitro-4-hydroxylamino-phenyl]-glutarsäure (Syst. No. 1939), bei energischer Reaktion zu β-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-glutarsäure (SCH., M., *B.* **36**, 2674).

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Krystalle. F: 50° (SCH., M., *B.* **35**, 2075).

β-[2.6-Dinitro-phenyl]-glutarsäure $C_{11}H_{10}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Nitrieren von β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure (S. 879) mit einem Gemisch aus der 10-fachen Menge rauchender Salpetersäure und der 6-fachen Menge konz. Schwefelsäure (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **36**, 2674). — Nadeln (aus Wasser). F: 181°.

5. ***α-Phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α-Phenyl-brenzweinsäure, α-Methyl-α′-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus dem Anhydrid der 1-Phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2480) durch Lösen in heißer Kalilauge und Behandlung der erkalteten Lösung mit Natriumamalgam (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 1216). Ein Gemisch von hochschmelzender und niedrigschmelzender α-Methyl-α′-phenyl-bernsteinsäure bildet sich durch Verseifen von α-Methyl-α′-phenyl-α-cyan-bernsteinsäure-diäthylester (S. 982) mit konz. wäßr. Kalilauge und Erhitzen des entstandenen öligen Produktes mit verd. Schwefelsäure (ZELINSKY, BUCHSTAB, *B.* **24**, 1878). Ein Gemisch der beiden Stereoisomeren entsteht ferner beim Erwärmen des Anhydrids der α-Methyl-α′-phenyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2479) mit Wasser (Z., B., *B.* **24**, 1879). Man trennt das Gemisch der beiden Stereoisomeren durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser (Z., B.). — Die hochschmelzende α-Methyl-α′-phenyl-bernsteinsäure krystallisiert aus Wasser in Tafeln. Sie schmilzt bei 192—193° und geht dabei in das Anhydrid über (Z., B.; R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser (R.). In Wasser schwerer löslich als die niedrigschmelzende Säure (Z., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $3,72\times 10^{-4}$ (Z., B.). — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4$. Lichtbeständig (R.). — $BaC_{11}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (R.). — $PbC_{11}H_{10}O_4$. In Wasser unlöslicher Niederschlag (R.).

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus dem Anhydrid der α-Methyl-α′-phenyl-bernsteinsäure beim Stehen an feuchter Luft (Z., B., *B.* **24**, 1880). Bildungsweisen von Gemischen der niedrigschmelzenden und der hochschmelzenden Säure s. bei dieser. — Krystalle

(aus Wasser). F: 170—171°. In Wasser leichter löslich als die hochschmelzende Säure. Verliert beim Schmelzen noch kein Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $2,33 \times 10^{-4}$. — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4$.

6. ***β-Phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, [α-Phenäthyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Natriummalonester auf 1 Mol.-Gew. des beim Einleiten von Chlor in siedendes Äthylbenzol bei Tageslicht entstandenen Chloräthylbenzols (Bd. V, S. 354) (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 353, 2210). Der Diäthylester entsteht auch aus Benzalmalonsäure-diäthylester und Methylmagnesiumjodid (KOHLER, *Am.* **34**, 145). Man verseift den Diäthylester mit konz. Kalilauge (K.; E. F., SCH.). — Blättchen (aus Toluol), Platten (aus Wasser). F: 142—144° (korr.) (Zers.) (E. F., SCH.), 144° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (K.; E. F., SCH.). — Beim Erhitzen auf 170° entsteht β-Phenyl-buttersäure (K.). Die Einw. von Brom führt zu [α-Phenäthyl]-brommalonsäure (s. u.) (E. F., SCH.).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe bei der Säure. — Flüssig. Kp_{15}: 230—235° (KOHLER, *Am.* **34**, 145).

Monoamid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Äthylesternitrils (s. u.) oder des Mononitrils (s. u.) mit alkoh. Kali (K., REIMER, *Am.* **33**, 352). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172° (Zers.).

Mononitril, β-Phenyl-α-cyan-buttersäure $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CN$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung des Äthylesternitrils (s. u.) mit geringen Mengen konz. wäßr. Kalis, bis das Gemisch nach mehrstündigem Stehen alkalisch bleibt (K., R., *Am.* **33**, 352). — Prismen (aus Chloroform). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Ligroin. — Spaltet bei 180° CO_2 ab.

Äthylester-nitril, β-Phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Cyan-zimtsäure-äthylester und Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung (K., R., *Am.* **33**, 351). — Öl. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Acetophenon.

[α-Phenäthyl]-brommalonsäure $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus [α-Phenäthyl]-malonsäure (s. o.) durch Bromierung (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 354, 2210). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 116—118° (korr.) unter CO_2-Abspaltung und Übergang in α-Brom-β-phenyl-buttersäure. Leicht löslich in Alkohol, Äther, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

7. ***α-Phenyl-propan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-benzyl-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Natrium-benzylmalonsäure-diäthylester oder von Benzylchlorid auf Natrium-methylmalonsäure-diäthylester; man verseift ihn durch Kochen mit konz. wäßr. Kalilauge (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 177). — Krystalle. F: 135° (C., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $2,66 \times 10^{-3}$; für die zweite Stufe k_2: $0,12 \times 10^{-6}$ (durch Zuckerinversion mittels der sauren Salze bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 202, 224). — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methyl-benzyl-essigsäure (C., B.).

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (H. MEYER, *M.* **27**, 1093). — Tafeln (aus Äther). F: 63°. — Gibt mit wäßr. Ammoniak das Diamid der Methyl-benzyl-malonsäure neben der freien Säure.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe bei der Säure. — Flüssig. Kp: 300°; D_{19}^{15}: 1,064; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 177).

Diamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester (s. o.) und wäßr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* **27**, 1093). — Nadeln (aus Wasser). F: 202—203°.

Iminoäthyläther-nitril, Methylbenzylcyanacetiminoäthyläther $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat und Methyljodid auf eine alkoh. Lösung von Benzylmalonsäure-dinitril (HESSLER, *Am.* **22**, 194). Aus dem Dinitril der Methyl-benzyl-malonsäure und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (H., *Am.* **22**, 195). — Öl. Kp_{22}: 170°; Kp_9: 156°. Unlöslich in Wasser.

Dinitril $C_{11}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN)_2$. *B.* Beim Behandeln von Silber-benzylmalonsäure-dinitril mit äther. Methyljodidlösung (HESSLER, *Am.* **22**, 193). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Ligroin). F: 94—95°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

Dichlormethyl-benzyl-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_4Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CHCl_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 24-stündigem Erhitzen von Natrium-benzylmalonsäure-diäthylester mit überschüssigem Chloroform unter Druck auf 130°, neben β-Chlor-α.α'-dibenzyl-

α.α'-dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2CHCl$ (S. 1004) (Kötz, Zörnig, *J. pr.* [2] **74**, 447). — Öl. Kp_{16}: 207—209°.

Methyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei 3-stdg. Kochen von Natrium-methylmalonsäure-diäthylester mit 4-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Lösung; beim Verseifen durch Kochen mit überschüssigem wäßr. Kali erhält man die freie Säure neben Methyl-[4-nitro-benzyl]-essigsäure (Romeo, *G.* **35** I, 117). — Schuppen oder Nädelchen (aus Xylol). F: 162—163° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, Äther, Chloroform. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Methyl-[4-nitro-benzyl]-essigsäure. — Das Kupfersalz bildet hellblaue Nadeln, die sich aus Wasser mit $1^1/_2$ Mol. H_2O abscheiden.

Diäthylester $C_{15}H_{19}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (Ranfaldi, *R. A. L.* [5] **14**, I, 631; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 640). F: 59—60,5°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Petroläther (Romeo, *G.* **35** I, 117).

8. ***γ-[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.2-Benzo-cycloheptadien-(1.3) (Bd. V, S. 522) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (Kipping, Hunter, *Soc.* **83**, 249), oder aus 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 374) bei der Oxydation mit heißer 2—3%iger Salpetersäure (K., H., *Soc.* **83**, 250). Beim Erhitzen des Dilactons der γ.γ-Dioxy-γ-[2-carboxy-phenyl]-buttersäure C_6H_4—C(—CH_2)—, \CO·O/ O·OC·CH_2 (?) (Syst. No. 1338) mit Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180—190° im geschlossenen Rohr (Roser, *B.* **18**, 3118). — Blättchen (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 138—139° (R.). Ist dimorph und bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 122° und Platten vom Schmelzpunkt 138° (K., H.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (R.). — $BaC_{11}H_{10}O_4$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (R.).

9. ***α-[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure, α-Äthyl-homophthalsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Dinitril, α-[2-Cyan-phenyl]-butyronitril $C_{11}H_{10}N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Man versetzt eine lauwarme Lösung von 5 g Homophthalsäure-dinitril (S. 859) in 25 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0,85 g Natrium in 25 ccm Alkohol, fügt allmählich 3,5 ccm Äthyljodid hinzu und erwärmt bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (Gabriel, *B.* **20**, 2505). — Prismen. F: 39—40°. Kp: 293—295°. — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in das Imid der α-Äthyl-homophthalsäure $C_6H_4<^{CH(C_2H_5)\cdot CO}_{CO\text{———}NH}$ (s. 1.3-Dioxy-4-äthyl-isochinolin, Syst. No. 3137) über.

10. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-isobuttersäure, α-Methyl-hydrozimtsäure-o-carbonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von α-Methyl-2-cyan-hydrozimtsäure (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 160° im geschlossenen Rohr (Landsberger, *B.* **31**, 2887). — Prismen (aus Wasser). F: 142°. Schwer löslich in Benzol und Petroläther, sonst leicht löslich. — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4$. Nadeln, die sich gegen 240° zersetzen.

β-[2-Cyan-phenyl]-isobuttersäure, α-Methyl-2-cyan-hydrozimtsäure $C_{11}H_{11}O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des zugehörigen Äthylesters (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr (Landsberger, *B.* **31**, 2886). — Nadeln (aus Wasser). F: 99°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Essigester und heißem Ligroin, schwer in kaltem Wasser, kaltem Ligroin, kaum löslich in CS_2. — $AgC_{11}H_{10}O_2N$. Nadeln, die sich gegen 190° zersetzen.

β-[2-Cyan-phenyl]-isobuttersäure-äthylester, α-Methyl-2-cyan-hydrozimtsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Cyan-benzylchlorid und Methylacetessigester bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (Landsberger, *B.* **31**, 2886). — Öl. Kp: ca. 270°. Kaum löslich in konz. Salzsäure.

11. ***β-m-Tolyl-isobernsteinsäure, m-Tolubenzylmalonsäure, m-Xylylmalonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben dem Diäthylester der α.γ-Di-m-tolyl-propan-β.β-dicarbonsäure aus Malonsäurediäthylester, Natriumäthylat und m-Xylylbromid; man verseift mit alkoh. Kali (Poppe, *B.* **23**, 109). — Rhomboeder (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei 133° unter Zerfall in 3-Methyl-hydrozimtsäure (S. 544) und CO_2. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure durch Kochen mit Methyljodid (POPPE, *B.* **23**, 110). — Öl. Kp_{760}: ca. 300°.

Monoäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen von m-Xylylmalonsäure-äthylester-amid mit Wasser und etwas Alkohol (P., *B.* **23**, 111). — $NH_4C_{13}H_{15}O_4$. Nadeln. F: 77°.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe bei m-Xylylmalonsäure. — Dickes Öl. Kp: 320°; Kp_{150}: 250° (P., *B.* **23**, 109). — Bei der Einw. von Chlor bei 200° entsteht m-Xylylchlormalonsäure-diäthylester. Bei 2-stdg. Kochen mit 2 Mol.-Gew. Anilin wird m-Xylylmalonsäure-dianilid (Syst. No. **1618**) gebildet.

Äthylester-amid $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen des Diäthylesters mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° (P., *B.* **23**, 110). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 184—186°. — Geht beim Erwärmen mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, in das Ammoniumsalz des m-Xylylmalonsäure-monoäthylesters über.

Äthylester-methylamid $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylesters mit 33%iger wäßr. Methylaminlösung und Alkohol auf 150° im geschlossenen Rohr (P., *B.* **23**, 111). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 118—120°.

Amid-nitril, m-Tolubenzylcyanacetamid, m-Xylylcyanacetamid $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 12 g m-Toluylaldehyd, 25 ccm Cyanessigester und 30 ccm wäßr. ca. 22%igem Ammoniak, neben dem Ammoniumsalz des m-Tolyldicyanglutaconimids $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr \begin{matrix} CH(CN)-CO \\ C(CN)\ -CO \end{matrix} > NH$ (Syst. No. 3364) und einem in siedendem Wasser fast unlöslichen Körper vom Schmelzpunkt 194—198° (GUARESCHI, *C.* **1902** II. 699). — Plättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 108,5—109,5°. Löslich in Äther, sehr leicht löslich in Pyridin. — Liefert mit $Mg(OH)_2$ erst bei längerer Einw., mit KOH sofort Ammoniak.

m-Tolubenzylchlormalonsäure-diäthylester, m-Xylylchlormalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{19}O_4Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-chlormalonsäure-diäthylester und m-Xylylbromid oder aus m-Xylylmalonsäure-diäthylester (s. o.) und Chlor bei 200° (POPPE, *B.* **23**, 112). — Flüssig. Kp_{150}: 260°. — Alkoholisches Kali erzeugt m-xylyltartronsaures Kalium.

12. ***α-[2-Carboxy-phenyl]-isobuttersäure, α.α-Dimethyl-homophthalsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man löst das Anhydrid $C_6H_4 \lessgtr \begin{matrix} CO-\!\!-\!\!-O \\ C(CH_3)_2-CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2479) in siedender Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl (GABRIEL, *B.* **20**, 1200). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 123°, dabei in das Anhydrid übergehend. Löslich in $CHCl_3$, Äther und in warmem Wasser. — $K_2C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$. Blättchen. — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

13. ***3-Carboxy-phenylbuttersäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Pseudocannabinolactonsäure $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_5 \lessgtr \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 4865) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr bei 190° (WOOD, SPIVEY, EASTERFIELD, *Soc.* **75**, 36). — F: 210°.

14. ***o-Phenylen-essigsäure-β-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion einer äthylalkoholischen Lösung von 2-Oxy-naphthoesäure-(1) (Syst. No. 1088) mit Natrium unter langsamem Erhitzen auf höchstens 105°, neben β-Naphthol, ac. Tetrahydro-β-naphthol und wenig ar. Tetrahydro-β-naphthol (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 270). Bei der Reduktion einer amylalkoholischen Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 1088) mit Natrium in Amylalkohol bei 160—165° (E., L., *A.* **286**, 268). — Prismen (aus Wasser). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bei der trocknen Destillation des Kalksalzes entsteht β-Keto-tetrahydronaphthalin (Bd. VII, S. 370). Die stark gekühlte Lösung der Säure in konz. Schwefelsäure gibt mit 1 Mol.-Gew. KNO_3 [eso-Nitro-o-phenylen]-essigsäure-β-propionsäure (S. 884). — $CuC_{11}H_{10}O_4$. Hellgrüner, amorpher Niederschlag. — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4$. Amorpher Niederschlag. — $CaC_{11}H_{10}O_4$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{11}H_{10}O_4$. Krystallpulver.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Säure (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 274). — Dickflüssig. Kp_{40}: 210—212°.

[eso-Nitro-o-phenylen]-essigsäure-β-propionsäure $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. KNO_3 in eine stark gekühlte Lösung von o-Phenylen-essigsäure-β-propionsäure (S. 883) in konz. Schwefelsäure (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 274). — Blättchen (aus Wasser). F: 172°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $Ag_2C_{11}H_9O_6N$. Schuppiger Niederschlag. — $CaC_{11}H_9O_6N$. Amorpher Niederschlag.

15. ***o-Phenylen-essigsäure-α-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-1-cyan-hydrindon-(2) (Syst. No. 1296) beim Kochen mit überschüssigem methylalkoholischem Kali (MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 182). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°. Schwer löslich in Äther.

16. ***2-Isopropyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4-Isopropyl-isophthalsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus 3.3-Dimethyl-phthalid-carbonsäure-(6) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2619) mit HI, Jod und rotem Phosphor im Einschmelzrohr bei 180—190° (FRANCESCONI, VENDITTI, *G.* **32** I, 310). — F: 236—236,5°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder mit Permanganat quantitativ 3.3-Dimethyl-phthalid-carbonsäure-(6) zurück.

$HO_2C\cdot C_6H_3 <^{CO}_{C(CH_3)_2}> O$

17. ***5-Isopropyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 5-Isopropyl-isophthalsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Neben Oxalsäure bei 15—20-stdg. Erhitzen von 50 g Brenztraubensäure mit 20 g Isobutyraldehyd und 120 g Ätzbaryt, gelöst in 1 Liter Wasser (DOEBNER, *B.* **23**, 2380; **24**, 1748). — Blättchen (aus verd. Aceton). F: 285° (D., *B.* **24**, 1748). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol, unlöslich in Petroläther (D., *B.* **24**, 1748). — Beim Erhitzen des Calciumsalzes entsteht Isopropylbenzol (D., *B.* **24**, 1749). — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$. Pulver (D., *B.* **24**, 1749). — $CaC_{11}H_{10}O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (D., *B.* **24**, 1748). — $BaC_{11}H_{10}O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Prismen (D., *B.* **24**, 1748).

18. ***1.4.5-Trimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.3), 3.4.6-Trimethyl-phthalsäure*** oder ***2.4.5-Trimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2.4.5-Trimethyl-isophthalsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3)_3C_6H(CO_2H)_2$. *B.* Neben anderen Säuren bei der Oxydation von 2.3.5.6-Tetramethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 461) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (F. MEYER, ADOR, *J.* **1879**, 562). — Nadeln (aus Wasser). F: 210°. — $BaC_{11}H_{10}O_4 + H_2O$. Nadeln. In Wasser fast unlöslich.

19. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4), 2.4.6-Trimethyl-isophthalsäure, Mesitylen-eso-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3)_3C_6H(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Mesitylen-eso-diglyoxylsäure (Syst. No. 1356) mit schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* 1, No. 1, S. 17). — Krystallinisch. F: 283° (Zers.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Elektrische Leitfähigkeit: B.

Dinitril $C_{11}H_{10}N_2 = (CH_3)_3C_6H(CN)_2$. *B.* Aus eso-Amino-mesitylen-eso-carbonsäure-nitril (Syst. No. 1905) durch Austausch von NH_2 gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 219). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 142°. — Wird bei 3—4-stündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° oder beim Kochen mit Schwefelsäure oder Kalilauge nicht verseift. Mit rauchender Salpetersäure entsteht schon bei gelinder Wärme eso-Nitro-mesitylen-eso-dicarbonsäure-dinitril (s. u.).

eso-Nitro-mesitylen-eso-dicarbonsäure-dinitril $C_{11}H_9O_2N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)(CN)_2$. *B.* Beim Behandeln des Dinitrils der Mesitylen-eso-dicarbonsäure mit rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 220). Aus eso-Nitro-eso-amino-mesitylen-eso-carbonsäure-nitril durch Austausch von NH_2 gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (K., ST., *A.* **278**, 222). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür eso-Amino-mesitylen-eso-dicarbonsäure-dinitril.

20. ***1-Methyl-2-methylen-cyclopentadien-(3.5)-carbonsäure-(3)-[β-propionsäure]-(4), 4-Methyl-fulven-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2)***[1]

$C_{11}H_{12}O_4 = \begin{matrix} HC = C(CH_3) \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C : C(CO_2H) \end{matrix} > C:CH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Methyl-cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) (S. 788) in verd. Natronlauge mit

[1]) Bezifferung des Fulvens s. Bd. VI, S. 1283, Zeile 2 v. u.

Formaldehyd und Fällen mit verd. Schwefelsäure (DUDEN, FREYDAG, *B.* **36**, 951). — Gelbe Blätter (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 187° unter Aufschäumen. — Das Silbersalz bildet einen hellgelben flockigen Niederschlag.

5. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{14}O_4$.

1. ***δ-Phenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-Benzyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{14}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzal-glutarsäure und Natriumamalgam in schwach alkal. Lösung (FITTIG, ROEDEL, *A.* **282**, 342). — Flüssig. Wenig löslich in Wasser. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Niederschlag. — $CaC_{12}H_{12}O_4 + 1^1/_2H_2O$. Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{12}H_{12}O_4 + 2^1/_2H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

δ-Brom-δ-phenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-[α-Brom-benzyl]-glutarsäure $C_{12}H_{13}O_4Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Erhitzen von α-Benzal-glutarsäure mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 100° (FITTIG, ROEDEL, *A.* **282**, 337, 344). — Schmilzt bei 158—159° unter Zersetzung. Unlöslich in allen gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln.

γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-Brom-α-[α-brom-benzyl]-glutarsäure $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen von α-Benzal-glutarsäure, suspendiert in $CHCl_3$, mit Brom am Licht (FITTIG, ROEDEL, *A.* **282**, 343). — Zersetzt sich bei 192—193°, ohne zu schmelzen.

2. ***δ-Phenyl-butan-α.β-dicarbonsäure, [β-Phenäthyl]-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Styrylbernsteinsäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 257). Man kocht den Dimethylester der δ-Phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure (S. 905) mit KCN in alkoh.-wäßr. Lösung und zersetzt das entstandene Nitril mit siedender Kalilauge (TH., M., *A.* **306**, 249, 261). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 136°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in CS_2 und niedrigsiedendem Petroläther. — $NH_4C_{12}H_{13}O_4$. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 185° unter stürmischer Gasentwicklung.

3. ***δ-Phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H)_2$.

β.γ.δ- oder α.γ.δ-Tribrom-δ-phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure-dimethylester, [Cinnamalmalonsäure-dimethylester-dibromid]-hydrobromid $C_{14}H_{15}O_4Br_3 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ oder $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HBr in die äther. Lösung des Cinnamalmalonsäuredimethylester-dibromides (S. 905) (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 226). — Weiße Nadeln. F: 126—127°.

α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, Cinnamalmalonsäure-tetrabromid $C_{12}H_{10}O_4Br_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus Cinnamalmalonsäure und Brom in Chloroform (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 223). — Niederschlag.

Dimethylester, Cinnamalmalonsäure-dimethylester-tetrabromid $C_{14}H_{14}O_4Br_4 = C_6H_5 \cdot [CHBr]_3 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Bromierung von Cinnamalmalonsäure-dimethylester in CS_2 unter Anwendung des nötigen Broms am Licht (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 225). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 135°.

4. ***β-Benzyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, β-Benzyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen der β-Benzyl-propan-α.α.γ-tricarbonsäure auf 160° (VORLÄNDER, STRUNCK, *A.* **345**, 239). — Lanzettförmige Blättchen (aus Wasser). F: 102°. — Bei der Kohlendioxydabspaltung sublimieren in geringer Menge bei 97° schmelzende Nadeln.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Benzyl-glutarsäure, absol. Alkohol und HCl (V., ST., *A.* **345**, 240). — Schwach gefärbtes Öl. Kp_{17}: 188—189°.

x-Nitro-[β-benzyl-glutarsäure] $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_{10}H_{11}(CO_2H)_2$. *B.* Aus β-Benzylglutarsäure und konz. Salpetersäure bei 60° (V., ST., *A.* **345**, 243). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 163°.

5. ***γ-Phenyl-butan-α.β-dicarbonsäure, [α-Phenäthyl]-bernsteinsäure, γ-Methyl-γ-phenyl-brenzweinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure (S. 906) in schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam (STOBBE, *A.* **308**, 127). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 144—146,5° (beim Einbringen in ein auf 144° erwärmtes Bad bei langsamer Temperatursteigerung). Sehr wenig löslich in kaltem Benzol, leichter in Äther und Alkohol. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Niederschlag. — $CaC_{12}H_{12}O_4$. Gelatinöser Niederschlag. — $BaC_{12}H_{12}O_4$. Schleimiger Niederschlag.

6. ***β-Methyl-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α-Methyl-α-benzyl-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

γ-Brom-β-methyl-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α-Methyl-α-[α-brom-benzyl]-bernsteinsäure $C_{12}H_{13}O_4Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure und β-Methyl-γ-phenyl-paraconsäure $\underset{HO_2C}{\overset{CH_3}{}}\!>\!C\!<\!\underset{CH_2\text{———}CO}{\overset{CH(C_6H_5)-O}{}}$ (Syst. No. 2619) in der Kälte (FITTIG, PENFIELD, *A.* **216**, 123; F., LIEBMANN, *A.* **255**, 261, 268). — Tafeln (aus Benzol). F: 149° (Zers.) (F., P.; F., L.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol (F., P.). — Wird von heißem Wasser in CO_2, HBr, β-Methyl-γ-phenyl-paraconsäure und β-Benzal-buttersäure zerlegt (F., L.).

7. ***α-Phenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, Äthyl-benzyl-malonsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester durch Kochen mit alkoh.-wäßr. Kalilauge (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 331). — Weiße krystallinische Masse. F: 104—114°. Beginnt bei 128° CO_2 zu entwickeln; bei 160—165° ist die Gasentwicklung lebhaft.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Zu einer Lösung von 23,05 g Natrium in 300 ccm Alkohol fügt man unter Schütteln und Kühlen 250,1 g Benzylmalonsäureester und 200 g C_2H_5I (MOHR, *J. pr.* [2] 71, 330). — $Kp_{13,5}$: 173°; Kp_{18}: 184°.

Iminoäthyläther-nitril, Äthyl-benzyl-cyanacetiminoäthyläther $C_{14}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat und Äthyljodid auf Benzylmalonsäure-dinitril oder von Natriumäthylat und Benzylchlorid auf Äthylmalonsäure-dinitril, beides in alkoh. Lösung (HESSLER, *Am.* **22**, 196). — Öl. Kp_{22}: 170°.

Äthyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4.CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthylmalonsäure-diäthylester, alkoh. Natriumäthylat und 4-Nitro-benzylchlorid (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* **20**, 437). — Nadeln. F: 52°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entsteht α-[4-Nitro-benzyl]-buttersäure (S. 559).

8. ***α-Phenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-benzyl-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form, Mesomethylbenzylbernsteinsäure. *B.* Ein Gemisch der beiden Stereoisomeren entsteht beim Kochen von roher α-Phenyl-butan-β.δ.γ-tricarbonsäure (durch Kochen des Triäthylesters (S. 984) mit alkoh. Kali gewonnen) mit konz. Salzsäure; zur Gewinnung der Meso-Säure erhitzt man das Gemisch 12 Stdn. auf 250° und kocht das so entstandene Anhydrid mit Wasser (BISCHOFF, v. KUHLBERG, *B.* **23**, 1942). — Krystalle (aus Wasser). F: 138°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den übrigen Solvenzien (B., v. K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante **k** bei 25°: $2{,}47\times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 464).

b) Höherschmelzende Form, Paramethylbenzylbernsteinsäure. *B.* vgl. die Meso-Säure; zur Gewinnung der Para-Säure erhitzt man das Gemisch der Stereoisomeren zwei Tage mit Salzsäure auf 200—240° (B., v. K., *B.* **23**, 1943). — Feine Nadeln (aus Wasser). F: 159—160° (B., v. K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante **k** bei 25°: $2{,}19\times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 464).

9. ***β-Phenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-β-phenyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert α-Methyl-zimtsäure-methylester mit Natriummalonester, verseift das Produkt mit KOH und destilliert die so erhaltene unreine β-Phenyl-butan-α.α.γ-tricarbonsäure; man löst das erhaltene Öl in Ammoniak, fällt mit Kupfersulfat, zersetzt den Niederschlag mit H_2S und dampft die wäßr. Lösung ein (AVERY, FOSSLER, *Am.* **20**, 516). — *Darst.* Aus α-Methyl-β-phenyl-α-cyan-glutarsäure (S. 984) durch Behandlung mit Schwefelsäure (CARTER, LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 227). — Prismen (aus Wasser oder aus Ligroin). F: 125° (C., L.), 122° (A., F.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther (A., F.). — $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$ (A., F.).

Essigsäure-[α-methyl-β-phenyl-glutarsäure]-anhydrid $C_{28}H_{30}O_9 = O[CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus α-Methyl-β-phenyl-glutarsäure durch Acetylchlorid (C., L., *P. Ch. S.* No. 227). — Asbestähnliche Masse (aus Benzol). F: 107°. — Gibt bei der Destillation das Anhydrid der α-Methyl-β-phenyl-glutarsäure (Syst. No. 2479).

α-Methyl-β-[x-nitro-phenyl]-glutarsäure vom Schmelzpunkt 179° $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der α-Methyl-β-phenyl-glutarsäure mit rauchender Salpetersäure, neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 208° (C., L., *P. Ch. S.* No. 227). — F: 179°. Leichter löslich als das Isomere vom Schmelzpunkt 208°.

α-Methyl-β-[x-nitro-phenyl]-glutarsäure vom Schmelzpunkt 208° $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* siehe bei dem Isomeren vom Schmelzpunkt 179°. — F: 208° (CARTER, LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 227).

10. ***β-Methyl-α-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α.α-Dimethyl-α'-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Dimethyl-phenyl-succinaldehydsäure $OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw.

$C_6H_5\cdot HC$——$C(CH_3)_2$
$HO\cdot HC-O-CO$ (Syst. No. 1293) mit CrO_3 (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 1004). — Krystalle (aus Äther). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther.

11. ***α-[2-Carboxy-benzyl]-buttersäure, α-Äthyl-hydrozimtsäure-o-carbonsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von α-Äthyl-2-cyan-hydrozimtsäure mit rauchender Salzsäure auf 160° (LANDSBERGER, *B.* 31, 2888). — Nadeln (aus Wasser). F: 140—141,5°. Leicht löslich.

α-Äthyl-hydrozimtsäure-o-carbonsäurenitril, α-Äthyl-2-cyan-hydrozimtsäure $C_{12}H_{13}O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen ihres aus o-Cyan-benzylchlorid, α-Äthyl-acetessigester und alkoh. Natriumäthylat entstehenden (nicht isolierten) Äthylesters mit rauchender Salzsäure auf 100° (LANDSBERGER, *B.* 31, 2888). — Blättchen (aus Wasser). F: 67—68°. — $AgC_{12}H_{12}O_2N$. Krystallinischer Niederschlag. F: 180°.

12. ***β-p-Tolyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, β-p-Tolyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben 1-Methyl-3-p-tolyl-cyclohexen-(6)-on-(5) durch Erwärmen von 5 g 1-Methyl-3-p-tolyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) mit 5 g Kali in 6 ccm Wasser (FLÜRSCHEIM, *B.* 34, 790). Durch Kondensation von β-p-Tolyl-acrylsäureester mit Natriummalonester und Zersetzung des entstandenen (nicht isolierten) Tricarbonsäureesters mit HBr (AVERY, PARMELEE, *Am.* 28, 49). — Durchsichtige Prismen (aus Wasser). F: 165—167° (A., P.), 164—165° (F.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther (F.) und Essigester (A., P.), unlöslich in Benzol (F.; A., P.) und Petroläther (A., P.). — Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid in das Anhydrid (Syst. No. 2479) über (A., P.). — $CuC_{12}H_{12}O_4 + H_2O$. Grünes krystallinisches Pulver (A., P.). — $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Amorphes Pulver (A., P.). — $CaC_{12}H_{12}O_4$. Krystallinisches Pulver (A., P.).

β-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-glutarsäure $C_{12}H_{13}O_6N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-zimtsäure-methylester durch Kondensation mit Malonester und Zersetzen des entstandenen (nicht isolierten) Tricarbonsäureesters mit HCl (AVERY, UPSON, *Am. Soc.* 30, 1428). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder verd. Aceton). F: 198,5°. — $Ag_2C_{12}H_{11}O_6N$.

β-[3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-glutarsäure $C_{12}H_{12}O_8N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus *β-p-Tolyl-glutarsäure* oder aus *β-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-glutarsäure* mit rauchender Salpetersäure bei 10° (AVERY, UPSON, *Am. Soc.* 30, 1426). — Schwach gelbliche Platten (aus Wasser). F: 182°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Äther und heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium β-[5-Nitro-3-amino-4-methyl-phenyl]-glutarsäure. Gibt mit HNO_3 bei 140—170° 2.6-Dinitro-terephthalsäure.

13. ***β.β'-o-Phenylen-dipropionsäure, o-Xylylendiessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von o-Xylylendimalonsäure-tetraäthylester (S. 1000) mit überschüssigem alkoh. Kali (PERKIN, *B.* 19, 438; *Soc.* 53, 18). Beim Behandeln von *β.β'*-o-Phenylen-diacrylsäure (S. 914) mit Natriumamalgam (P.). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 160—162°. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich.

β.β'-o-Phenylen-bis-[α.β-dibrom-propionsäure] $C_{12}H_{10}O_4Br_4 = C_6H_4(CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus *β.β'*-o-Phenylen-diacrylsäure (S. 914) und Bromdampf (PERKIN, *B.* 19, 436; *Soc.* 53, 19). — Pulver. Schwer löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin. Verkohlt beim Erhitzen.

14. ***β.β'-m-Phenylen-dipropionsäure, m-Xylylendiessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen des m-Xylylen-bis-acetessigesters (Syst. No. 1356) mit Barytlauge, neben m-Xylylen-diaceton (SSOLONINA, Ж. 36, 1239; *C.* 1905 I, 343). — *Darst.* Man erhitzt 1 Vol. m-Xylylendimalonsäure (S. 1000) mit 3 Vol. Wasser 1 Stde.

lang im Druckrohr auf 100—120°, läßt erkalten und öffnet das Rohr, um die Gase entweichen zu lassen. Nach Wiederzuschmelzen erhitzt man 1 Stunde lang auf 150° und nach erneutem Öffnen und Wiederzuschmelzen noch auf 180°, solange CO_2 entweicht (KIPPING, *Soc.* **53**, 32; *B.* **21**, 37). — Tafeln (aus Wasser). F: 146—147° (K.), 143° (Ss.). Destilliert nicht unzersetzt, aber ohne ein Anhydrid zu bilden; fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). — $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Amorpher Niederschlag (K.).

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz beim Kochen mit CH_3I und Äther (KIPPING, *Soc.* **53**, 33; *B.* **21**, 38). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 51°. In geringen Mengen ohne Zersetzung destillierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog wie beim Dimethylester (K., *Soc.* **53**, 34; *B.* **21**, 39). — Flüssig. Kp_{60}: 247—250°.

15. ***β.β'-p-Phenylen-dipropionsäure, p-Xylylendiessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylylendimalonsäure (S. 1001) mit Wasser im Druckrohr, wie bei m-Xylylendiessigsäure (KIPPING, *Soc.* **53**, 39; *B.* **21**, 40). — Warzen (aus Methylalkohol). F: 223—224°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Destilliert unter teilweiser Zersetzung, ohne ein Anhydrid zu bilden. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3I in siedendem Äther (K., *Soc.* **53**, 40; *B.* **21**, 41). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 115°. Schwer löslich in kaltem Methylalkohol.

β.β'-p-Phenylen-bis-[α-chlor-propionsäure] $C_{12}H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylylen-bis-chlormalonsäure (S. 1001) über den Schmelzpunkt (EPHRAIM, *B.* **34**, 2787). — Krystalle. F: 165°. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol.

β.β'-p-Phenylen-bis-[α.β-dibrom-propionsäure] $C_{12}H_{10}O_4Br_4 = C_6H_4(CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von β.β'-p-Phenylen-diacrylsäure (S. 914) mit Brom (EPHRAIM, *B.* **34**, 2785; vgl. LÖW, *A.* **231**, 378). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: ca. 251° (E.). — Beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht 1.4-Bis-[β-brom-vinyl]-benzol (Bd. V, S. 518) (E.).

16. ***5-Isobutyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 5-Isobutyl-isophthalsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 15—20-stdg. Kochen von 50 g Brenztraubensäure mit 25 g Isovaleraldehyd und 120 g krystallisiertem Ätzbaryt, gelöst in 1 Liter Wasser (DOEBNER, *B.* **23**, 2381; **24**, 1749). — Blättchen (aus verd. Aceton). F: 269°. — Wird von Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure oxydiert. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Niederschlag. — $CaC_{12}H_{12}O_4 + 2H_2O$. — $BaC_{12}H_{12}O_4 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

17. ***α-[4-Methyl-2-carboxy-phenyl]-isobuttersäure, Jonegendicarbonsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Jonen (Bd. V, S. 506) mit CrO_3 in Eisessig in der Kälte, neben anderen Produkten (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2694). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 130—131°, dabei in das Anhydrid (Syst. No. 2479) übergehend. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und siedendem Benzol. $KMnO_4$ oxydiert zu Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ (S. 983). — $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Niederschlag.

18. ***5-tert.-Butyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 5-tert.-Butyl-isophthalsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$.

2-Nitro-5-tert.-butyl-isophthalsäure $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2-Nitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol mit $KMnO_4$ (BAUR, *B.* **33**, 2564). — Lichtempfindliche weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt über 300°.

19. ***3.4.5.6-Tetramethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), Tetramethylphthalsäure, Prehnitoldicarbonsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_4C_6(CO_2H)_2$. *B.* Bei 2—3-tägigem Erhitzen von 20 g Hexamethylbenzol, gelöst in 60 g Benzol, mit 2000 g Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, D: 1,4, und 5 Vol. Wasser) (JACOBSEN, *B.* **22**, 1216). — Nadeln (aus heißem Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 249°. Destillierbar. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk Prehnitol. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — $BaC_{12}H_{12}O_4 + 2\,H_2O$. Leicht löslich.

6. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{16}O_4$.

1. ***α-Phenyl-pentan-β.γ-dicarbonsäure, α-Äthyl-α'-benzyl-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form, Paraäthylbenzylbernsteinsäure. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen des α-Phenyl-pentan-β.β.γ-tricarbonsäure-triäthylesters (S. 984) mit alkoh. Kali (Bischoff, Mintz, *B.* **23**, 655; vgl. B., Walden, *B.* **22**, 1818). — F: 154° (W., *Ph. Ch.* **8**, 464), 157,5° (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}62 \times 10^{-4}$ (B., W., *B.* **22**, 1821; W.).

b) Niedrigerschmelzende Form, Mesoäthylbenzylbernsteinsäure. *B.* siehe bei der höherschmelzenden Form. — F: 122° (W.), 123,5° (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}14 \times 10^{-4}$ (W.).

2. ***α-Phenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-benzyl-glutarsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der α-Methyl-α'-benzyl-α'-carboxy-glutarsäure (S. 985) (Bischoff, v. Kuhlberg, *B.* **23**, 1947). — Blättchen. F: 128—130°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}9 \times 10^{-5}$ (Walden, *Ph. Ch.* **8**, 488).

3. ***γ-Methyl-α-phenyl-butan-α.β-dicarbonsäure, α-Isopropyl-α'-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Isopropyl-α'-phenyl-bernsteinsäure-α'-nitril (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr (Avery, Upson, *Am. Soc.* **30**, 603). — Platten (aus Benzol + wenig Petroläther). F: 178°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigester, löslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther.

α-Isopropyl-α'-phenyl-bernsteinsäure-α'-nitril, α-Isopropyl-β-phenyl-β-cyan-propionsäure $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Man kondensiert Natrium-benzylcyanid mit Isobutyraldehyd-cyanhydrin (Bd. III, S. 329) und erwärmt das Reaktionsprodukt einige Zeit mit wenig überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbade (Avery, Upson, *Am. Soc.* **30**, 603). — Krystalle (aus Petroläther + Chloroform). F: 126°. — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr zu α-Isopropyl-α'-phenyl-bernsteinsäure verseift.

4. ***β-Methyl-δ-phenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α.α-Dimethyl-α'-benzyl-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

a) Präparat von Bischoff. *B.* Durch Erhitzen des (aus Natrium-benzylmalonester und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Xylol bei 190—205° gewonnenen) rohen γ-Methyl-α-phenyl-butan-β.β.γ-tricarbonsäure-triäthylesters mit Kali und Wasser auf 200° (Bischoff, *B.* **24**, 1061). — Nadeln (aus Wasser). F: 140°; 1 Tl. löst sich bei 25° in ca. 500 Tln. Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwerer in kaltem Benzol (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}55 \times 10^{-4}$ (Walden, *Ph. Ch.* **8**, 476).

b) Präparat von Michel, Spitzauer. *B.* Aus dem bei der Einw. von alkoh. Kali auf Zimtisobutyraldol (Bd. VIII, S. 137) entstehenden Lacton $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2$ (CO——O) (?) (Syst. No. 2463) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (Michel, Spitzauer, *M.* **22**, 1134). — Prismen (aus Wasser). F: 169°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, energisch bei 210°, Wasser ab und geht dabei in ein Anhydrid $C_{13}H_{14}O_3$ (Syst. No. 2479) über.

5. ***γ-Methyl-β-phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, β-Isopropyl-β-phenyl-isobernsteinsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Monoamid $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester-nitril durch alkoh. Kali (Kohler, Reimer, *Am.* **33**, 355). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°.

Äthylester-nitril, β-Phenyl-α-cyan-isocapronsäure-äthylester $C_{15}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Isopropylmagnesiumbromid auf α-Cyan-zimtsäure-äthylester und Zersetzung der entstandenen Magnesiumverbindung mit Wasser (Kohler, Reimer, *Am.* **33**, 355). — Öl.

6. ***α.α-Diäthyl-2-carboxy-phenylessigsäure, α.α-Diäthyl-homophthalsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des Anhydrids (Syst. No. 2479) mit Kalilauge und Fällen der Lösung durch Salzsäure (Pulvermacher, *B.* **20**, 2495). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 148°, dabei in das Anhydrid übergehend. — $Ag_2C_{13}H_{14}O_4$. Gelber pulveriger Niederschlag. — $BaC_{13}H_{14}O_4$ (über H_2SO_4). Blättchen.

7. ***β-[4-Isopropyl-phenyl]-isobernsteinsäure, Cuminylmalonsäure*** $C_{13}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von Cuminalmalonsäure $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ (S. 910) mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* **22**, 2269). Der Diäthylester entsteht beim Kochen von 5 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 0,7 g Natrium in 20 g Alkohol und 5,2 g Cuminylchlorid $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ (Bd. V, S. **423**) im Wasserbad; man verseift durch Erhitzen mit Natronlauge (D: 1,25) (W.). — Tafeln. F: 165°. Äußerst leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in siedendem Benzol. — Zerfällt bei 170° in Cuminylessigsäure (S. 566) und CO_2.

Amid-nitril, Cuminyl-cyan-acetamid $C_{13}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Cuminaldehyd, Cyanessigsäuremethylester und wäßr. Ammoniak, neben dem Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-cumyl-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) (GUARESCHI, *C.* **1902** II, 700). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 144—145°. Unter teilweiser Zersetzung sublimierbar. Sehr leicht löslich in Pyridin, löslich in Äther. 1 Teil löst sich bei 15° in etwa 4000 Tln. Wasser. — Gibt mit verd. Kalilauge NH_3.

8. ***5-Methyl-3-tert.-butyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 5-Methyl-3-tert.-butyl-phthalsäure*** $C_{13}H_{16}O_4$ = $(CH_3)[(CH_3)_3C]C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Die durch Oxydation von 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-acetophenon (Bd. VII, S. 342) entstehende 4-Methyl-6-tert.-butyl-2-carboxy-phenylglyoxylsäure wird mit $MnO_2 + H_2SO_4$ behandelt (BAUR, *B.* **33**, 2568). — Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 173°. — Liefert beim Erhitzen 4-Methyl-2-tert.-butyl-benzoesäure (S. 568). Liefert mit Resorcin phthaleinartige Farbstoffe.

7. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{18}O_4$.

1. ***α-Phenyl-hexan-β.δ-dicarbonsäure, α-Äthyl-α'-benzyl-glutarsäure*** $C_{14}H_{18}O_4$ = $HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von α-Phenyl-hexan-β.β.δ.δ-tetracarbonsäure (S. 1001) auf 200° (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* **23**, 3185). — Sirup.

2. ***β.β'-p-Phenylen-diisobuttersäure, p-Xylylen-di-α-propionsäure*** $C_{14}H_{18}O_4$ = $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylylen-bis-methylmalonsäure (S. 1001) mit Wasser auf 175° (EPHRAIM, *B.* **34**, 2789). — Krystalle (aus Wasser). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

8. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{20}O_4$.

1. ***1-Isopropyl-benzol-di-[α-propionsäure]-(2.4), Dehydrophotosantonsäure*** $C_{15}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3[CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$. Zur Konstitution der Dehydrophotosantonsäure vgl. FRANCESCONI, VENDITTI, *G.* **32** I, 292, 293.

Infolge der Anwesenheit zweier asymm. Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen von Dehydrophotosantonsäuren möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend. Über die sterischen Beziehungen der unter a, b und c aufgeführten Säuren zueinander ist indessen nichts bekannt.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Der Diäthylester entsteht neben dem Diäthylester der inaktiven Form vom Schmelzpunkt 134,5—135,5° beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Photosantonsäure (Syst. No. 1137); man verseift das Gemisch der Ester durch alkoh. Natron und krystallisiert die freien Säuren fraktioniert aus Äther um, wobei die aktive Säure zuerst auskrystallisiert (CANNIZZARO, GUCCI, *G.* **23** I, 289). — Prismen (aus Äther). F: 138,5—139° (CA., GU.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in kochendem Wasser (CA., GU.). $[\alpha]_D$: +47,12° (in 2,72%iger Lösung in Alkohol), +49,11° (in 2,5356%iger Lösung in Alkohol) (FR., VE., *G.* **32** I, 305). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Destillieren im Vakuum bei 290—300° in die inaktive Form vom Schmelzpunkt 133,5—134,5° über (CA., GU.). Gibt bei der Destillation mit Baryt 1.5-Diäthyl-2-isopropyl-benzol (CA., GU.; FR., VE.). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 entsteht 3.3-Dimethyl-phthalid-carbonsäure-(6) (Syst. No. 2619) (CA., GU.; FR., VE.). — $BaC_{15}H_{18}O_4$ (bei 150°). Prismen (FR., VE.).

b) Inaktive Form vom Schmelzpunkt 134,5—135,5°. *B.* Der Diäthylester entsteht neben dem Diäthylester der rechtsdrehenden Form beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Photosantonsäure; er bildet sich in um so größerer Menge, je länger die Einw. des Chlorwasserstoffs dauert und je höher die Temp. dabei ist; man verseift das Gemisch der Ester durch alkoh. Natron und krystallisiert die Säuren fraktioniert aus Äther um (CA., GU., *G.* **23** I, 289). — Rhomboeder (aus Äther). F: 134,5—135,5° (CA., GU.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, mäßig in kochendem Wasser (CA., GU.). — Geht beim Erhitzen

über den Schmelzpunkt oder beim Destillieren im Vakuum bei 290—300° in die inaktive Form vom Schmelzpunkt 133,5—134,5° über (CA., GU.). Bei der Destillation mit Baryt entsteht 1.5-Diäthyl-2-isopropyl-benzol (CA., GU.; FR., VE., *G.* **32** I, 306). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat + H_2SO_4 bildet sich 3.3-Dimethyl-phthalid-carbonsäure-(6) (CA., GU.; FR., VE.). — $BaC_{15}H_{18}O_4$ (bei 150°). Amorph (FR., VE.).

c) Inaktive Form vom Schmelzpunkt 133,5—134,5°. *B.* Sowohl aus der rechtsdrehenden Form wie aus der inaktiven Form vom Schmelzpunkt 134,5—135,5° beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Destillieren im Vakuum bei 290—300° (CA., GU., *G.* **23** I, 290). — Krystallwarzen (aus wäßr. Alkohol). F: 133,5—134,5°. — Gibt bei der Destillation mit Baryt 1.5-Diäthyl-2-isopropyl-benzol (CA., GU.; FR., VE., *G.* **32** I, 306). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat + H_2SO_4 entsteht 3.3-Dimethyl-phthalid-carbonsäure-(6) (CA., GU.; FR., VE.).

2. ***Di-[cyclohexen-(1)-yl]-malonsäure*** $C_{15}H_{20}O_4 = \left(H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C-\right)_2C(CO_2H)_2$.

Methylester-nitril, Di-[cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure-methylester $C_{16}H_{21}O_2N = (C_6H_9)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von Cyclohexanon mit Cyanessigsäureäthylester durch Natriummethylat in Methylalkohol in geringer Menge, neben [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure-methylester (HARDING, HAWORTH, PERKIN jun., *Soc.* **93**, 1957).— Prismen (aus Benzol). F: 170—171°.

9. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{34}O_4$.

1. ***Gurjunsäure*** $C_{22}H_{34}O_4$ s. bei Gurjunbalsam, Syst. No. 4745.

2. ***Metacopaivasäure*** $C_{22}H_{34}O_4$ s. bei Maracaibo (Copaiva)-Balsam, Syst. No. 4745.

10. Dicarbonsäure $C_{27}H_{44}O_4 = C_{25}H_{42}(CO_2H)_2$ (aus Cholesterin und Natriumhypobromit) s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729 c.

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{10}H_8O_4$.

1. ***α-Phenyl-äthylen-α.β-dicarbonsäure, Phenylmaleinsäure*** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht neben α-Oxy-α-phenylbernsteinsäure (Syst. No. 1142) durch Erwärmen von 10 g Phenylbernsteinsäure mit 11 g PBr_3 und 16 g Brom und Eintropfen des Reaktionsproduktes in 50 g heißes Wasser (ALEXANDER, *A.* **258**, 76, 86), ferner beim Erhitzen von α'-Oxy-α-phenyl-bernsteinsäure auf 150–160° (A.; *A.* **258**, 85); es gibt mit kaltem Wasser die freie Säure. — Prismen (aus Äther). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Sehr unbeständig; verliert schon unter 100° Wasser.

2. ***β-Phenyl-äthylen-α.α-dicarbonsäure, Benzylidenmalonsäure, Benzalmalonsäure*** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Malonsäure und Eisessig auf dem Wasserbade (CLAISEN, CRISMER, *A.* **218**, 135; BAKUNIN, *G.* **31** II, 73). Aus Benzaldehyd und malonsaurem Natrium in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (FITTIG, *B.* **16**, 1437; STUART, *Soc.* **43**, 405). Aus Benzaldehyd und Malonsäure mittels alkoh. Ammoniaks bei 55—65° (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2605). Aus Benzaldehyd und Malonsäure durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile mit $^1/_{10}$ Gewichtsteil malonsaurem Ammonium auf ca. 60° (KN., D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702). — Prismen (aus Wasser) (CL., CR.); man krystallisiert vorteilhaft aus Äther + CS_2 um (STU., *Soc.* **43**, 406). Schmilzt unter Zersetzung bei 195—196° (CL., CR.), 193° (STU., *Soc.* **43**, 405). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, etwas schwerer in Äther und Eisessig, schwer in CS_2 (LIEBERMANN, *B.* **28**, 143), fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin (CL., CR.). Absorptionsspektrum: BALY, SCHAEFER, *Soc.* **93**, 1813. Molekulare Verbrennungswärme: 1056,8 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *Ph. Ch.* **10**, 419). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $4{,}08\times10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 369), für die zweite Stufe k_2: $3{,}15\times10^{-6}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 627). — Zerfällt bei 195° in CO_2, Zimtsäure und wenig cis-Zimtsäure (LI., *B.* **26**, 1572; vgl. auch ERLENMEYER, *B.* **42**, 2651). Wird bei 1-stdg. Kochen mit Wasser wesentlich in Benzaldehyd und Malonsäure, zum kleineren Teile in CO_2 und Zimtsäure gespalten (STUART, *Soc.* **49**, 358). Beim Kochen mit Alkohol erhielt KN. (*B.* **31**, 2606)

Zimtsäure. Beim Zufügen von Benzalmalonsäure zu eisgekühlter rauchender Salpetersäure findet Oxydation statt; man erhält p-Nitro-benzaldehyd und p-Nitro-benzoesäure (STU., *Soc.* **47**, 157). Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Benzylmalonsäure (CL., CR.). Benzalmalonsäure addiert in Chloroform langsam Brom unter Bildung von α.β-Dibrom-β-phenyl-isobernsteinsäure (STU., *Soc.* **49**, 360). Reagiert in CS_2 sehr langsam mit Chlor und Brom unter Bildung von Chlor-bezw. Bromzimtsäure, Halogenwasserstoff und CO_2; ähnlich verläuft die Einw. von Brom in kaltem Eisessig (LI., *B.* **28**, 143). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in wäßr. Lösung ohne und mit KBr, ferner in schwefelsaurer Lösung: BARRETT, LAPWORTH, *P. Ch. S.* No. 319; *C.* **1907** I, 1580. Beim Eintragen von Brom in eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht α-Brom-zimtsäure neben anderen Produkten (CL., CR.). Geschwindigkeit dieser Reaktion: BARRETT, LAPWORTH. Benzalmalonsäure gibt mit konz. Bromwasserstoffsäure β (?)-Brom-β-phenyl-isobernsteinsäure (STU., *Soc.* **49**, 359). Benzalmalonsäure liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid der gewöhnlichen Zimtsäure neben wenig Anhydrid der cis-Zimtsäure (LI., *B.* **27**, 284). Reagiert mit Phenylhydrazin in Benzol unter Bildung von Benzalphenylhydrazin (GOLDSTEIN, *B.* **28**, 1454). Gibt beim Erhitzen mit Chinolin auf 170° Zimtsäure (LI., *B.* **27**, 283).

Salze. Die Salze zersetzen sich weniger leicht beim Kochen mit Wasser als die freie Säure (CLAISEN, CRISMER, *A.* **218**, 138). — $Ag_2C_{10}H_6O_4$. Niederschlag. In siedendem Wasser kaum löslich (CL., CR.). — $BaC_{10}H_6O_4$. Das Ammoniumsalz wird durch $BaCl_2$ in der Kälte nicht gefällt; beim Erwärmen fällt das Bariumsalz in kleinen Nadeln aus (charakteristisch) (STUART, *Soc.* **43**, 405).

Benzalmalonsäure-dimethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Piperidin (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 124). — Krystalle. F: 44—45° (A.), 41° (LIEBERMANN, *B.* **27**, 290). Kp_{10}: 170—171° (A.); Kp_{60}: 210—215° (L., *B.* **27**, 290). — Addiert Natriummethylat unter Bildung der Natriumverbindung des β-Methoxy-β-phenyl-isobernsteinsäure-dimethylesters $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CNa(CO_2\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1142) (L., *B.* **26**, 1877). Addiert in Benzollösung Anilin unter Bildung von β-Anilino-β-phenyl-isobernsteinsäure-dimethylester (Syst. No. 1908) (BLANK, *B.* **28**, 146).

Benzalmalonsäure-monoäthylester, Benzalmalonäthylestersäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Malonsäuremonoäthylesters und Benzaldehyd beim Erhitzen mit Eisessig (REINICKE, *A.* **341**, 89). — Prismatische Tafeln (aus Petroläther). F: ca. 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in kaltem Petroläther. — Reaktion mit Natriummalonester: R., *A.* **341**, 90.

Benzalmalonsäure-diäthylester, Benzalmalonester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzalmalonsäure durch Kochen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (STUART, *Soc.* **47**, 158). Bei der Einw. von Benzalchlorid auf Natriummalonester in Alkohol (AVERY, BOUTON, *Am.* **20**. 510). Bei 6—8-tägigem Stehen eines bei 0° mit HCl gesättigten Gemenges von Benzaldehyd und Malonester; man erwärmt das Prod. im CO_2-Strom unter vermindertem Druck und destilliert es schließlich im Vakuum (CLAISEN, *B.* **14**, 348; CL., CRISMER, *A.* **218**, 131). Bei 8—10-stdg. Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Benzaldehyd, Malonester und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150—160° (CL., CR.). Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Malonester bei Gegenwart von Piperidin oder alkoh. Ammoniak (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2591; D. R. P. 97734; *C.* **1898** II, 695).

Krystalle. F: 32° (STUART, *Soc.* **49**, 360), 27—29° (LIEBERMANN, *B.* **27**, 290), 27—27,5° (KN.). Siedet fast unzersetzt bei 308—312°; Kp_{30}: 215—217° (CL., CR.); Kp_{17-18}: 185—186° (STAUDINGER, *A.* **341**, 110); Kp_{13-14}: 196—200° (CL., CR.); Kp_{11}: 185—186° (KN.). Unlöslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen Solvenzien (CL., CR.). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 959; *Ph. Ch.* **23**, 311; LÖWE, *Annalen der Physik* [N. F.] **66**, 398.

Benzalmalonester wird in äther. Lösung von Aluminiumamalgam und etwas Wasser zu Benzylmalonester reduziert (HENLE, *A.* **348**, 29). Gibt mit rauchender Salpetersäure in Kältemischung viel 4-Nitro-benzalmalonester neben wenig 2-Nitro-benzalmalonester (STUART, *Soc.* **47**, 158). Addiert in CS_2 Chlor und Brom unter Bildung eines Dichlorids bezw. Dibromids (LIEBERMANN, *B.* **28**, 143). Absorbiert, in $CHCl_3$ gelöst, nur sehr langsam Brom, dagegen sehr lebhaft HI (CLAISEN, CRISMER, *A.* **218**, 133). Wird durch Kochen mit Barytwasser größtenteils in Alkohol und Benzalmalonsäure zerlegt; daneben entstehen aber auch Zimtsäure und CO_2, ferner Benzaldehyd und Malonsäure (CL., CR.). Läßt man Benzalmalonester mit der berechneten Menge alkoh. n-Kalilösung in der Kälte stehen, so scheidet sich β-äthoxy-β-phenyl-isobernsteinsaures Kalium $C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2K)_2$ ab (CL., CR.). Benzalmalonester verbindet sich direkt mit Natriumäthylat zur Natriumverbindung des β-Äthoxy-β-phenyl-isobernsteinsäure-diäthylesters $C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (LIE., *B.* **26**, 1877). Beim Behandeln von Benzalmalonester mit KCN und Salzsäure entsteht [α-Cyan-benzyl]-malonsäure-diäthylester (S. 980); beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. KCN + Alkohol entsteht β-Phenyl-β-cyan-propionsäure und mit 1 Mol.-Gew. KCN + Alkohol ihr

Äthylester (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 342). Benzalmalonester gibt beim Erwärmen mit je 1 Mol.-Gew. Benzamidinhydrochlorid und alkoh. Natriumäthylat 6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidin-dihydrid-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3696) (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 376). Liefert mit Natriummalonester β-Phenyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-tetraäthylester (AVERY, BOUTON, *Am.* **20**, 510; KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 162; STAUDINGER, *A.* **341**, 111; KÖTZ, SIELISCH, *J. pr.* [2] **75**, 488). Mit Natriumacetessigester in Alkohol bei 0° entsteht 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1357) (BREDT, *B.* **24**, 604; vgl. VORLÄNDER, *A.* **294**, 255, 262). Mit Natriumbutyrylessigester entsteht 5-Äthyl-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester; analog verläuft die Reaktion mit Natriumisobutyrylessigester (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1270, 1275). Beim Erhitzen von Benzalmalonester mit 1 Mol.-Gew. β-Amino-crotonsäure-äthylester bei 40 mm Druck auf 130—150° entsteht 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-pyridintetrahydrid-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3368); mit 2 Mol.-Gew. β-Amino-crotonsäure-äthylester bei 130—170° entstehen außer diesem Diäthylester eine Verbindung $C_{22}H_{26}O_6N_2$ (Syst. No. 3368), sowie (infolge intermediärer Entstehung von Malonester) 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(3 oder 5)-äthylester (Syst. No. 3349) und 4.5.7-Trioxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3 oder 6)-äthylester (Syst. No. 3361) (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* **31**, 762, 765, 768, 773). Verbindet sich in Benzollösung mit Anilin zu β-Anilino-β-phenyl-isobernsteinsäure-diäthylester (GOLDSTEIN, *B.* **28**, 1451); entsprechend verläuft die Reaktion mit o- und p-Toluidin (Go., *B.* **28**, 1454). Benzalmalonester vereinigt sich mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur zu β-Phenylhydrazino-β-phenyl-isobernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 2080) (Go., *B.* **28**, 1451), wogegen beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Alkohol Benzalphenylhydrazin und Malonester entstehen (WISLICENUS, *A.* **279**, 25). Benzalmalonester lagert auch asymm. Methylphenylhydrazin sowie Piperidin direkt an (Go., *B.* **29**, 813, 814). Die Reaktion zwischen Benzalmalonester und Methylmagnesiumjodid führt zu [α-Phenäthyl]-malonester (S. 881) (KOHLER, *Am.* **34**, 145). Analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Benzhydrylmalonester (S. 935) (Ko., *Am.* **34**, 134). Aus Benzalmalonester und Coniin entsteht der Ester, nebenstehender Formel (Syst. No. 3366) (Go., *B.* **29**, 816).

```
            CH·CH2·CH2·CH3
      H2C⟋  ⟍N—CH(C6H5)⟍
         |    |          ⟩CH·CO2·C2H5
      H2C⟍  ⟋CH———————CO⟋
            CH2
```

Verbindung von Benzalmalonsäure-diäthylester mit Kaliumdisulfit $C_{14}H_{16}O_4 + KHSO_3 + 1^1/_2 H_2O$ („benzalmalonesterhydrosulfonsaures Kalium"). *B.* Beim kurzen Erhitzen von Benzalmalonester mit Kaliumdisulfit und wäßr. schwefliger Säure am Rückflußkühler (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4058). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

Benzalmalonsäure-diamid $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei 1—2-tägigem Stehen von 2 g Benzaldehyd mit 2 g Malonsäurediamid (gelöst in wenig 50%igem Alkohol) und 2—3 Tropfen konz. Natronlauge (HEUCK, *B.* **28**, 2256). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190°. — PCl_5 führt in das Dinitril über.

Benzalmalonsäure-mononitril, Benzalcyanessigsäure, α-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure oder besser cyanessigsaurem Natrium (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 442). Aus gleichmolekularen Mengen Benzaldehyd und Cyanessigsäure durch Erhitzen mit $^1/_{100}$ Mol.-Gew. Methylaminhydrochlorid (KNOEVENAGEL, D. R. P. 161171; *C.* **1905** II, 179), durch Erhitzen von 5 Tln. Benzaldehyd und 4 Tln. Cyanessigsäure mit 0,02 Tln. Amylamin (KN., D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702). Man verseift den festen Äthylester (S. 894) durch 1 Mol.-Gew. alkoh. n-Kalilauge (CARRICK, *J. pr.* [2] **45**, 505; F., *A. ch.* [6] **29**, 449). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (KN., D. R. P. 161171), 180° (F., *A. ch.* [6] **29**, 463). Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und Zimtsäurenitril (F., *A. ch.* [6] **29**, 463). Nimmt direkt kein Brom auf (F., *A. ch.* [6] **29**, 444). Rauchende Salpetersäure erzeugt p-Nitro-benzoesäure (F., *A. ch.* [6] **29**, 457). Wasser bewirkt bei 170—180° Spaltung in Benzaldehyd und Cyanessigsäure (F., *A. ch.* [6] **29**, 447). Beim Erhitzen von α-Cyan-zimtsäure mit Kalilauge entstehen Malonsäure, NH_3 und Benzaldehyd (F., *A. ch.* [6] **29**, 444). Esterifizierungsgeschwindigkeit: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92. — Physiologische Wirkung: F., *C. r.* **130**, 942. — $NH_4C_{10}H_6O_2N + C_{10}H_7O_2N$. F: 210° (C.). — $NH_4C_{10}H_6O_2N$ (C.). — $NaC_{10}H_6O_2N$ (bei 100°). Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (F., *A. ch.* [6] **29**, 470). — $KC_{10}H_6O_2N + C_{10}H_7O_2N$. Krystalle. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser; F: 240° (Zers.) (C.). — $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2$. Blaue Nadeln (aus heißem Wasser) (F., *A. ch.* [6] **29**, 471). — $AgC_{10}H_6O_2N$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol) (F., *A. ch.* [6] **29**, 471). — $AgC_{10}H_6O_2N + KC_{10}H_6O_2N$. Nadeln (C.). — $Ba(C_{10}H_6O_2N)_2 + H_2O$. Löslich in heißem Wasser (C.). — $Pb(C_{10}H_6O_2N)_2 + 4H_2O$ (C.).

Benzalmalonsäure-methylester-nitril, Benzalcyanessigsäure-methylester, α-Cyan-zimtsäure-methylester $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benz-

aldehyd und Cyanessigsäuremethylester bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Piperidin (BERTINI, *G.* **31** I, 279). Beim Einleiten von HCl in die Lösung von α-Cyan-zimtsäure in Methylalkohol (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 450) oder beim Kochen von α-Cyan-zimtsäure mit $3^0/_0$iger methylalkoholischer Salzsäure (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 84, 88). Aus dem Silbersalz und Methyljodid in Methylalkohol (FI.). — Prismen oder Tafeln. Monoklin (FREUNDLER, *A. ch.* [6] **29**, 452). F: 80° (FI.; B.), 89° (S., L.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, ziemlich in Alkohol, Benzol, CS_2 (S., L.).

Benzalmalonsäure-äthylester-nitril, Benzalcyanessigsäure-äthylester, α-Cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

a) Feste Form. *B.* Aus Benzaldehyd, Cyanessigester und Natriumäthylat in Alkohol unter Kühlung (CARRICK, *J. pr.* [2] **45**, 501; KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 338). Bei der Einw. von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) auf 2 Mol.-Gew. Cyanessigester in Benzol in einer Atmosphäre, die durch $^n/_{10}$-Schwefelsäure dauernd von dem entstehenden NH_3 befreit wird (BECCARI, *Atti R. Accad. d. Science Torino* **37**, 162; *C.* **1902** II, 740). Durch 20 Minuten langes Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzalanilin und Cyanessigester im Wasserbade (BERTINI, *G.* **31** I, 266). Aus α-Cyan-zimtsäure und Alkohol durch HCl (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 448; K., R.). Aus α-cyan-zimtsaurem Silber durch Kochen mit Äthyljodid und Alkohol (F.). Aus dem flüssigen Stereoisomeren durch Destillation oder Behandeln mit sehr wenig $NaO\cdot C_2H_5$, NaOH oder Na_2CO_3 (BERT.). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 50° (C.), 51° (F.; BERT.; BECC.). Siedet unter partieller Zersetzung gegen 350° (BERT.), 360° (C.). Löslich in 8—9 Tln. kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Äther, Eisessig, Benzol; leicht flüchtig mit Alkoholdämpfen (C.). Beständig gegen kalte Mineralsäuren (C.). — Nimmt kein Brom auf (C.). Wird in Eisessiglösung durch Natriumamalgam oder Zinkstaub nicht verändert (C.). Wird von ganz schwacher, kalter wäßr. Natron- oder Kalilauge in Cyanessigester und Benzaldehyd gespalten (C.). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Benzaldehyd, Malonsäure, Alkohol und NH_3 (C.). Beim Erhitzen mit NaOH allein auf 100° wurden Benzoesäure, Benzylalkohol, Malonsäure, Essigsäure und NH_3 erhalten (C.). Beim Behandeln mit alkoh. n-Kalilauge tritt Verseifung zu α-Cyan-zimtsäure ein (C.; F.). α-Cyan-zimtsäure-äthylester gibt mit alkoh. Ammoniak die Verbindung $C_{22}H_{19}O_3N_3$ (s. u.) (C.; F.; BERT.; BECC.). Mit alkoh. Methylamin entsteht die Verbindung $C_{23}H_{21}O_3N_3$ in zwei Formen (s. u.) (C.). Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid führt zu α-Cyan-β.β-diphenyl-propionsäure-äthylester; analog verläuft die Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid, Isopropylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumchlorid, Phenylacetylenylmagnesiumbromid und α-Naphthylmagnesiumbromid (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 339, 349, 351, 354, 355, 356).

b) Flüssige Form. *B.* Entsteht neben der stereoisomeren festen Form, wenn man zu einem äquimolekularen Gemisch von Benzaldehyd und Cyanessigester unter Kühlung wenige Tropfen Piperidin gibt (BERTINI, *G.* **31** I, 267). — Öl. Hält sich in verschlossenen Flaschen unverändert, isomerisiert sich auch bei längerem Kochen mit Alkohol, selbst in konz. Lösungen nicht. Zersetzt sich bei der Destillation zum größten Teil unter Bildung von Benzaldehyd; teilweise findet Umwandlung in die feste Form statt. Diese entsteht auch aus der flüssigen auf Zusatz geringster Mengen von $NaO\cdot C_2H_5$, NaOH oder Na_2CO_3. Liefert mit alkoh. Ammoniak in der Kälte die Verbindung $C_{22}H_{19}O_3N_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{22}H_{19}O_3N_3$, vielleicht Additionsprodukt aus α-Cyan-zimtsäure-amid und α-Cyan-zimtsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (CARRICK, *J. pr.* [2] **45**, 510; FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 455) oder 3.4-Diphenyl-1.2-dicyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-äthylester-amid

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC-C(CN)\cdot CO\cdot NH_2 \\ \quad\;\;| \qquad\;\; | \\ C_6H_5\cdot HC-C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(BERTINI, *G.* **31** I, 272). *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf [festen oder flüssigen (BERTINI, *G.* **31**, I, 271)] α-Cyan-zimtsäure-äthylester (CARRICK, *J. pr.* [2] **45**, 510; FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 452). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzaldehyd und wäßr. Ammoniak auf Cyanessigester (GUARESCHI, *C.* **1899** II, 118; *A.* **325**, 222). Aus 6 g fein gepulvertem Hydrobenzamid in 80 g $90^0/_0$igem Alkohol und 9 g Cyanessigester unter Schütteln in der Kälte (BECCARI, *C.* **1902** II, 740). — Weiße dünne Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (C.; BERT.; BECC.). Unlöslich in Wasser, löslich in 20 Tln. Äther und in 50—60 Tln. heißen Alkohols; sehr leicht löslich in $CHCl_3$ (C.). — Enthält eine $C_2H_5\cdot O$-Gruppe (BECC.). Wird von Alkalien schnell zersetzt (C.). Benzol, Eisessig und konz. Schwefelsäure zersetzen unter Bildung von Benzaldehyd (C.).

Verbindung $C_{23}H_{21}O_3N_3$, vielleicht Additionsprodukt aus α-Cyan-zimtsäure-methylamid und α-Cyan-zimtsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3 + C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (CARRICK, *J. pr.* [2] **45**, 512) oder Diphenyl-dicyan-cyclobutan-dicarbonsäure-äthylester-methylamid $(C_6H_5)_2C_4H_2(CN)_2(CO\cdot NH\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. hierzu BERTINI, *G.* **31** I, 272). *B.* Entsteht in 2 isomeren Modifikationen aus

α-Cyan-zimtsäure-äthylester und alkoh. Methylamin (C.). — Die in Eisessig unlösliche Form schmilzt gegen 157°; die in Eisessig lösliche Form gegen 180° (C.).

Benzalmalonsäure-chlorid-nitril, Benzalcyanacetylchlorid, α-Cyan-zimtsäure-chlorid $C_{10}H_6ONCl = C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot COCl$. *B.* Aus α-Cyan-zimtsäure und PCl_5 (Fiquet, *A. ch.* [6] **29**, 458). — Nicht rein erhalten. Zersetzt sich bei mehrmonatigem Aufbewahren; aus dem Produkt läßt sich eine Verbindung $C_6H_3O_2N_2Cl$ (= $NC \cdot CH_2 \cdot CCl:C(CN) \cdot CO_2H$?) isolieren; diese krystallisiert aus Äther; zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 250°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol; reagiert sauer. Kalilauge zerlegt sie in HCl, CO_2 und Essigsäure; Brom erzeugt daraus ein Nitril $CH_2Br \cdot CBrCl \cdot CH_2 \cdot CN$ (?) [Tafeln; F: 118°].

Benzalmalonsäure-amid-nitril, Benzalcyanacetamid, α-Cyan-zimtsäure-amid $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Cyanacetamid in Gegenwart von wenig alkoh. Natriumäthylat (Heuck, *B.* **28**, 2252). — Prismen (aus 60%igem Alkohol). F: 123°. — Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Benzalmalonsäure-dinitril.

Benzalmalonsäure-dinitril, Benzalmalonitril $C_{10}H_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Cyan-zimtsäure-amid mit PCl_5 (Heuck, *B.* **28**, 2253). Aus Benzaldehyd, Malonsäuredinitril und wenig alkoh. Natriumäthylat (H.). Aus Benzalmalonsäurediamid und PCl_5 (H.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

2-Chlor-benzalmalonsäure $C_{10}H_7O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 2-Chlor-benzaldehyd mit Malonsäure und Eisessig auf 100° (Stuart, *Soc.* **53**, 141). — Schmilzt bei 192°, dabei in CO_2 und 2-Chlor-zimtsäure zerfallend. — Bei einstündigem Kochen mit Wasser zerfallen 65% der Säure in 2-Chlor-benzaldehyd und Malonsäure, 9% in CO_2 und 2-Chlor-zimtsäure.

4-Chlor-benzalmalonsäure-mononitril, 4-Chlor-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_6O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-benzaldehyd und Cyanessigsäure bei 150° (v. Walther, Raetze, *J. pr.* [2] **65**, 285). Der Äthylester entsteht aus 4-Chlor-benzaldehyd und Cyanessigester durch wenig alkoh. Natriumäthylat; man verseift ihn durch alkoh. n/2-Kalilauge (v. W., R.). — Weißes Krystallmehl (aus Alkohol). F: 196°. — Liefert bei 240° CO_2 und — nicht näher untersuchtes — 4-Chlor-zimtsäure-nitril. — $AgC_{10}H_5O_2NCl$. Amorpher Niederschlag (aus alkoh. Lösung). Ziemlich haltbar.

4-Chlor-benzalmalonsäure-methylester-nitril, 4-Chlor-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{11}H_8O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-α-cyan-zimtsäure durch Methylalkohol und HCl (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 286). — Nadeln. F: 121°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

4-Chlor-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, 4-Chlor-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe im Artikel 4-Chlor-α-cyan-zimtsäure. — Farblose Spieße. F: 93°; leicht löslich in organischen Mitteln außer Alkohol und Petroläther (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 284). — Wird durch schwache Alkalien leicht in 4-Chlor-benzaldehyd und Cyanessigester zerlegt (v. W., R.).

2-Brom-benzalmalonsäure $C_{10}H_7O_4Br = C_6H_4Br \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2-Brom-benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig (Stuart, *Soc.* **53**, 141). — Schmilzt bei 198°, dabei in CO_2 und 2-Brom-zimtsäure zerfallend. — Bei 1-stdg. Kochen mit Wasser zerfallen 67% in 2-Brom-benzaldehyd und Malonsäure, 10% in 2-Brom-zimtsäure und CO_2.

2-Jod-benzalmalonsäure $C_{10}H_7O_4I = C_6H_4I \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2-Jod-benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig (Stuart, *Soc.* **53**, 142). — Schmilzt bei 204°, dabei in CO_2 und 2-Jod-zimtsäure zerfallend. — Bei 1-stdg. Kochen mit Wasser zerfallen 67% in 2-Jod-benzaldehyd und Malonsäure, 10% in 2-Jod-zimtsäure und CO_2.

2-Nitro-benzalmalonsäure $C_{10}H_7O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erwärmen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Malonsäure und Eisessig auf 60° (Stuart, *Soc.* **47**, 155). Der Diäthylester entsteht (neben viel mehr 4-Nitro-benzalmalonsäure-diäthylester) beim Eintragen von Benzalmalonester in im Kältegemisch befindliche rauchende Salpetersäure; man verseift durch Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser (Stuart, *Soc.* **47**, 158). — *Darst.* Man erhitzt 50 g Malonsäure, 50 g 2-Nitro-benzaldehyd und 25 g Eisessig wenige Minuten auf 135°, dann 2 Stdn. auf dem Wasserbad (H. Meyer, *M.* **28**, 53). — Nadeln (aus Wasser). F: 161° (St., *Soc.* **47**, 156), 162° (H. M.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Wasser, wenig in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Benzol (St., *Soc.* **47**, 156). — Wird von Eisenvitriol und Ammoniak in der Hitze zu Carbostyril-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3340) reduziert (St., *Soc.* **53**, 143). Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser; nach 1-stdg. Kochen sind 24% der Säure zersetzt in 2-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure, 6% der Säure in 2-Nitro-zimtsäure und CO_2 (St., *Soc.* **49**, 358). Verbindet sich

mit HBr zu einem in Alkohol löslichen, sonst unlöslichen gelben Produkt, F: 227°, das durch Wasser und Alkohol nicht zersetzt wird; ein ähnliches Produkt entsteht mit Brom in Chloroform (Unterschied von 3- und 4-Nitro-benzalmalonsäure) (ST., *Soc.* **49**, 363). — $Ag_2C_{10}H_5O_6N$. Niederschlag (ST., *Soc.* **47**, 156). — $BaC_{10}H_5O_6N + H_2O$. Unlöslich in Nadeln (ST., *Soc.* **47**, 156). — $BaC_{10}H_5O_6N + 2^1/_2H_2O$. Krystallbüschel (ST., *Soc.* **47**, 156).

Diäthylester $C_{14}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe bei der Säure. — F: 53° (ST., *Soc.* **47**, 158). — Addiert HBr unter Bildung von β(?)-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure-diäthylester (ST., *Soc.* **49**, 363).

Mononitril, 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_6O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure auf 160—170° (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 490). — *Darst.* Der Äthylester entsteht bei 1-stdg. Stehen von 2,5 g 2-Nitro-benzaldehyd und 1,9 g Cyanessigester, gelöst in Alkohol, mit alkoh. Natriumäthylatlösung, hergestellt aus 0,013 g Natrium; zur Verseifung löst man 1 Mol.-Gew. des Esters in Alkohol, fällt die Lösung durch heißes Wasser und versetzt den entstandenen Brei sofort portionsweise mit 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge, wobei man nach jedem Zusatz von Lauge bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion auf höchstens 70° erwärmt; man sättigt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 541, 543). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 223° (R.), 226—228° (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol (F.). — Esterifizierungsgeschwindigkeit: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92.

Methylester-nitril, 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{11}H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 84, 88). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

Äthylester-nitril, 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe im Artikel 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure. — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 96°; sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in warmem Ligroin und kaltem absol. Alkohol, fast unlöslich in heißem Wasser (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 541). — Wird durch Brom in Chloroform oder Eisessig nicht verändert (R.).

Amid-nitril, 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure-amid $C_{10}H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von 3,8 g 2-Nitro-benzaldehyd auf 4,26 g Cyanacetamid und 25 ccm $22^0/_0$iges Ammoniak, verdünnt mit dem gleichen Vol. Wasser (ISSOGLIO, *C.* **1904** I, 878). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173—174°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, sehr wenig löslich in Äther. — Wird durch $Ba(OH)_2$ im Dampfstrom zur 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure bezw. 2-Nitro-benzalmalonsäure verseift.

3-Nitro-benzalmalonsäure $C_{10}H_7O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd, Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak bei 60—70° (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2611). Aus 3-Nitro-benzaldehyd und neutralem malonsaurem Ammoniak in warmem Alkohol (KN.). Aus 3-Nitro-benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig bei 60° (STUART, *Soc.* **47**, 157). — Krystalle. Schmilzt bei 205°, dabei in CO_2 und 3-Nitro-zimtsäure zerfallend; wenig löslich in kaltem Wasser und Äther (ST., *Soc.* **47**, 157). — Löst sich leicht in heißem Wasser, dabei aber teilweise in 3-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure zerfallend (ST., *Soc.* **47**, 157). Bei 1-stdg. Kochen mit Wasser zerfallen $81^0/_0$ der Säure in 3-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure, $12^0/_0$ in CO_2 und 3-Nitro-zimtsäure (ST., *Soc.* **49**, 358). Addiert HBr zu β(?)-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure (S. 871), addiert Brom in Chloroform zu α.β-Dibrom-β-[3-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure (S. 872) (STUART, *Soc.* **49**, 360, 361).

Diäthylester $C_{14}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Malonester in Gegenwart von Piperidin bei 50° (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 723), bei 80° (KÖTZ, KEMPE, *J. pr.* [2] **75**, 507). Durch Einleiten von HCl in ein eisgekühltes Gemisch von 3-Nitro-benzaldehyd und Malonester (KÖ., KE.). — Tafeln oder Platten (aus Alkohol). F: 75—76° (R., *Soc.* **83**, 723), 73° (STUART, *Soc.* **49**, 361; KÖ., KE., *J. pr.* [2] **75**, 507). — Verhält sich gegen HBr wie die Säure (ST.).

Mononitril, 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_6O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 545; BERTINI, *G.* **31** I, 274). Verseift man die gelbe Form des Äthylesters, so entsteht eine Säure, die sich von der gewöhnlichen nur durch eine schwache Gelbfärbung unterscheidet (B.). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol oder Aceton), weißes Pulver (aus Eisessig). F: 172° (R.), 173—175° (B.). — Esterifizierungsgeschwindigkeit: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 92. — $NH_4C_{10}H_5O_4N_2$. Sehr kleine weiße Krystalle (B.).

Methylester-nitril, 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{11}H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 84, 89). — Nadeln. F: 135—136°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten.

Äthylester-nitril, 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Farblose Form. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd, Cyanessigester und wenig alkoh. Natriumäthylat (Riedel, *J. pr.* [2] **54**, 544; Bertini, *G.* **31** I, 273). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Benzol), Prismen (aus absol. Alkohol). F: 127—128° (R.), 134° (Sudborough, Lloyd, *Soc.* **73**, 88), 135° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (R.). — Wird durch Brom in Chloroform oder Eisessig nicht verändert (R.). Leicht verseifbar (B.). Mit warmem alkoh. Ammoniak entsteht ein weißes, bei 208° schmelzendes Produkt, das beim Umkrystallisieren aus Amylalkohol den Ester regeneriert (B.).

b) Gelbe Form. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Cyanessigester bei Gegenwart von Piperidin (Bertini, *G.* **31** I, 275). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 135°. — Liefert beim Verseifen eine Säure, die sich nur durch die Gelbfärbung von der gewöhnlichen 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure unterscheidet. Mit warmem alkoh. Ammoniak entsteht ein gelbliches, bei 193° schmelzendes Prod., das beim Umkrystallisieren aus Amylalkohol den Ester regeneriert.

Verbindung $C_{22}H_{17}O_7N_5$, vielleicht Additionsprodukt aus 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure-amid und 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot NH_2 + O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Issoglio, *C.* **1904** I, 878) oder 3.4-Bis-[3-nitro-phenyl]-1.2-dicyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-äthylester-amid

$$\begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC-C(CN)\cdot CO\cdot NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC-C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(vgl. hierzu Bertini, *G.* **31** I, 272). *B.* Bei der Kondensation von 3-Nitro-benzaldehyd mit Cyanessigsäureäthylester und NH_3, neben anderen Verbindungen (Issoglio, *C.* **1904** I, 878). — Weiße krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 186,5° (I.). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol (I.).

4-Nitro-benzalmalonsäure $C_{10}H_7O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und neutralem malonsaurem Ammoniak durch 2-stdg. Erwärmen mit etwas Alkohol auf 60—70° (Knoevenagel, *B.* **31**, 2613). Aus 4-Nitro-benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig bei 60° (Stuart, *Soc.* **43**, 408). Der Diäthylester entsteht, neben sehr wenig 2-Nitro-benzalmalonsäureester, beim Eintragen von Benzalmalonsäure-diäthylester in rauchende Salpetersäure bei 0° (St., *Soc.* **47**, 158), ferner durch 5—6-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen Malonester und 4-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin auf 50° (Kn., *B.* **31**, 2593); man verseift den Ester durch Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser (St., *Soc.* **47**, 158). — Krystalle. Schmilzt bei 227°, dabei in CO_2 und 4-Nitro-zimtsäure zerfallend (St., *Soc.* **43**, 408). — Bei 1-stdg. Kochen mit Wasser zerfallen 81% der Säure in 4-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure, 14% der Säure in CO_2 und 4-Nitro-zimtsäure (St., *Soc.* **49**, 358).

Diäthylester $C_{14}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (St., *Soc.* **47**, 158), 94° (Knoevenagel, *B.* **31**, 2593). Leicht löslich in heißem Alkohol, Ligroin und Benzol, schwer in Äther (Kn.).

Mononitril, 4-Nitro-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_6O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure auf 160—170° (Fiquet, *A. ch.* [6] **29**, 489). — Blättchen (aus Alkohol). F: 208°.

Äthylester-nitril, 4-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-α-cyan-zimtsäure, Alkohol und HCl (F., *A. ch.* [6] **29**, 489). — Nadeln. F: 169—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{22}H_{17}O_7N_5$ vielleicht Additionsprodukt aus 4-Nitro-α-cyan-zimtsäure-amid und 4-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot NH_2 + O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Issoglio, *C.* **1904** I, 878) oder 3.4-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2-dicyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-äthylester-amid

$$\begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC-C(CN)\cdot CO\cdot NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC-C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(vgl. hierzu Bertini, *G.* **31** I, 272). *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd, Cyanessigester und NH_3, neben anderen Verbindungen (Issoglio, *C.* **1904** I, 878). — Weiße Prismen (aus 90%igem Alkohol). F: 194—195° (I.). Unlöslich auch in siedendem Wasser, Äther, löslich in Alkohol und Aceton (I.).

2.4-Dinitro-benzalmalonsäure $C_{10}H_6O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und Malonsäure in Eisessig (Friedländer, Fritsch, *M.* **23**, 539). — Fast farblose Krystalle (aus Wasser) mit $1H_2O$ vom Schmelzpunkt 49°. Leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird beim Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei und schmilzt dann bei 167°. — Wird durch Erhitzen auf 150° unter Abspaltung von CO_2 in 2.4-Dinitro-zimtsäure übergeführt. — $BaC_{10}H_4O_8N_2 + H_2O$. Fast farblose Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. Gibt sein Krystallwasser erst beim Erhitzen auf 140° ab.

Diäthylester $C_{14}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und Malonester unter Zusatz von Piperidin (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **23**, 541). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 97°.

3. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-o-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von 50 g $KMnO_4$ in 1 Liter Wasser in die Lösung von 30 g β-Naphthol in 30 g KOH und 1 Liter Wasser in der Kälte (EHRLICH, BENEDIKT, *M.* **9**, 528), neben anderen Produkten (EH., *M.* **10**, 115). Silber- und Bariumsalz der β-Oxy-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1142) verlieren bei starkem Trocknen Wasser und wandeln sich in die Salze der Zimtsäure-o-carbonsäure um (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 2203). Das Lacton der β-Oxy-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure $C_6H_4 \langle {CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \atop CO} \rangle O$ (Syst. No. 2619) geht beim Abdampfen mit Alkalilauge in die isomere Zimtsäure-o-carbonsäure über (G., M.). — Krystallpulver (aus sehr verd. Alkohol), gekrümmte mikroskopische Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 173—175° und verwandelt sich zugleich in das Lacton der β-Oxy-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure; die erstarrte Säure zeigt daher bei erneutem Erhitzen dessen Schmelzpunkt (150—151°) (G., M.). Sehr wenig löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol (EH., B.). Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu o-Phthalaldehydsäure oxydiert (EH., *M.* **10**, 575). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht das Lacton der β-Oxy-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure (EH., B.). Dieses entsteht wahrscheinlich auch bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (LEUPOLD, *B.* **34**, 2833).

$Ag_2C_{10}H_6O_4$. Schleimige Fällung (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 1558; vgl. *B.* **10**, 2200). — $PbC_{10}H_6O_4$. Pulverig-krystallinischer Niederschlag (G., M.).

β-[2-Cyan-phenyl]-acrylsäure, 2-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) (Bd. VII, S. 712) durch Erhitzen auf 250° (BAYER & Co., D. R. P. 116123; *C.* **1901** I, 69). Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in absol. Pyridin und Benzolsulfonsäurechlorid oder Sulfurylchlorid (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4310). Bei 10-stdg. Erhitzen von 2-Dichlormethyl-benzonitril (S. 469) mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 0,5 Tln. Natriumacetat auf 180° (DRORY, *B.* **24**, 2574). Aus 2-Amino-zimtsäure-äthylester (Syst. No. 1906) erhält man durch Diazotierung und Umsetzung mit CuCN den 2-Cyan-zimtsäure-äthylester, den man mit alkoh. Kali verseift (KOMPPA, *Öf. Fi.* **36**, 121). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Eisessig). F: 245° (W., P.), 252° (D.), 255° (K.; B. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und Chloroform, weniger leicht in Äther, Ligroin und Benzol (W., P.). — Hypochlorit führt in 2-Amino-zimtsäure über (B. & Co.). — $AgC_{10}H_6O_2N$. Unlöslich in Wasser (K.).

β-[2-Cyan-phenyl]-acrylsäure-äthylester, 2-Cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel 2-Cyan-zimtsäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 57°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in siedendem Wasser, fast unlöslich in Ligroin (KOMPPA, *Öf. Fi.* **36**, 121).

4. ***β-[4-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-p-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Monoäthylester entsteht bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Terephthalaldehydsäure-äthylester mit 1 Tl. Natriumacetat und 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf 160°; man erwärmt das Produkt mit Sodalösung und fällt die Lösung mit Schwefelsäure; der gefällte Äthylester wird durch Kochen mit Natronlauge verseift (LÖW, *A.* **231**, 369). — Unschmelzbares Pulver. Sublimiert krystallinisch. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich etwas in kochendem Eisessig und scheidet sich daraus in Schuppen aus. — Nimmt Brom erst in der Wärme auf. — $Ag_2C_{10}H_6O_4$.

β-[4-Carbäthoxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-p-carbonsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Flache Prismen (aus Äther). F: 220° (LÖW, *A.* **231**, 369).

β-[4-Cyan-phenyl]-acrylsäure, 4-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von 3 g p-Cyan-benzaldehyd (Syst. No. 1289) mit 4 g geschmolzenem Kaliumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid (MOSES, *B.* **33**, 2625). — Prismen (aus Eisessig oder sehr viel Wasser). Schmilzt bei 248—249° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

β-[2-Nitro-4-carboxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Nitro-zimtsäure-carbonsäure-(4) $C_{10}H_7O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt allmählich 1,5 Tle. Zimtsäure-p-carbonsäure in ein Gemisch aus 10 Tln. rauchender, von nitrosen Gasen befreiter Salpetersäure und 1 Tl. konz. Schwefelsäure ein und gießt das Gemisch in Wasser (LÖW, *A.* **231**, 371). — Krystallisiert aus Wasser in linsenförmigen Aggregaten, die sich allmählich zu Tafeln

vereinigen. Schmilzt bei 287° unter Zersetzung. — Verbindet sich in der Wärme mit Brom. Kann in Indigo-dicarbonsäure-(6.6′) (Syst. No. 3699) übergeführt werden.

5. ***α-[2-Carboxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$.

β-Chlor-β-brom-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure $C_{10}H_6O_4ClBr = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:CClBr) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehen von 2-Chlor-2.3-dibrom-hydrindon-(1)-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr \cdot CO_2H}{CO}>CClBr$ mit verd. kalter Natronlauge (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* **283**, 357). — Nadeln (aus Wasser). F: 214°. Leicht löslich in den üblichen Solvenzien. — $Ag_2C_{10}H_4O_4ClBr$. Amorph. — $BaC_{10}H_4O_4ClBr + H_2O$. Schuppen. In kaltem Wasser löslicher als in heißem.

Dimethylester $C_{12}H_{10}O_4ClBr = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:CClBr) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Methylalkohol durch HCl (Z., E., *A.* **283**, 358). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 95°.

2. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. ***γ-Phenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, Benzylidenbernsteinsäure, Benzalbernsteinsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***γ-Phenyl-itaconsäure***, gewöhnlich ***Phenylitaconsäure*** genannt $C_{11}H_{10}O_4$, Konfiguration $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot C \cdot H}{HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H}$ (STOBBE, HORN, *B.* **41**, 3983). — *B.* Wird neben „Phenylaticonsäure“ (S. 900) und Dibenzalbernsteinsäure (S. 959) erhalten, wenn man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure-diäthylester und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd zu festem, unter siedendem Äther suspendiertem Natriumäthylat tropfen läßt und das Ganze dann auf dem Wasserbade erwärmt (ST., *B.* **41**, 4353; vgl. ST., KLOEPPEL, *B.* **27**, 2407). Durch Kondensation von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure-diäthylester mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von $2^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumäthylat, neben geringen Mengen Dibenzalbernsteinsäure (HECHT, *M.* **24**, 367). Durch Erhitzen der β-Benzyl-äpfelsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ auf 200° (DOEBNER, KERSTEN, *B.* **38**, 2741). Durch Kochen von „Phenylaticonsäure“ (S. 900) mit Natronlauge (FITTIG, *B.* **26**, 2082; FITT., BROOKE, *A.* **305**, 33, 35) oder durch Einw. von Brom im Sonnenlicht auf ihre Lösung in Äther + Chloroform (FITTIG, *B.* **26**, 2083; FITT., BR., *A.* **305**, 39, 40; vgl. ST., KL.; ST.). Beim Erhitzen von Phenylcitraconsäure (S. 901) mit Wasser oder Natronlauge (FITT., BR., *A.* **305**, 30, 33, 35). Beim Kochen von Phenylmesaconsäure (S. 901) mit Natronlauge (FITT., BR., *A.* **305**, 33, 35). Aus γ-Phenyl-paraconsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2}{O \text{———————} CO}$ (Syst. No. 2619) durch Kochen mit Natronlauge, neben Iso-[γ-phenyl-paraconsäure] (Syst. No. 2619) (FICHTER, DREYFUS, *B.* **33**, 1453). Aus γ-Phenyl-paraconsäure-äthylester durch Natrium in wasserfreiem und alkoholfreiem Äther oder durch alkoh. Natriumäthylat (FITT., LEONI, *A.* **256**, 65, 67, 68). — Tafeln (aus Äther). Triklin pinakoidal (FITT., BR., *A.* **305**, 19; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 643). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Wasserdampfentwicklung bei 192° (FITT., BR., *A.* **305**, 19; ST., *B.* **41**, 4354). Löslich in 24 Tln. siedendem Wasser (FITT., BR., *A.* **305**, 32), schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, sehr schwer in $CHCl_3$ und CS_2 (FITT., LEONI, *A.* **256**, 68). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,37 \times 10^{-4}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1341). — Phenylitaconsäure gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 180—185° Phenylitaconsäure-anhydrid (Syst. No. 2480) neben geringen Mengen Phenylcitraconsäure-anhydrid (Syst. No. 2480) (FITT., BR., *A.* **305**, 21). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Benzaldehyd, Malonsäure und etwas Oxalsäure (FITT., KÖHL, *A.* **305**, 50). Phenylitaconsäure wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam bei zeitweisem Abstumpfen des freien Alkalis zu Benzylbernsteinsäure reduziert (FITT., RÖDERS, *A.* **256**, 88). Brom erzeugt zwei isomere Brom-γ-phenyl-paraconsäuren $C_{11}H_9O_4Br$ (Syst. No. 2619) (FITT., LE., *A.* **256**, 52, 76). Wird durch Schütteln mit konz. Bromwasserstoffsäure nur spurenweise in γ-Phenyl-paraconsäure übergeführt (FITT., LE., *A.* **256**, 72, 73). Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) entstehen γ-Phenyl-butyrolacton und eine Lactonsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{OC \text{——} CH_2}{O \cdot CH(C_6H_5)}>CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619) (FITT., LE., *A.* **256**, 73; FITT., *A.* **334**, 78). Liefert beim Eintragen in eiskalte konz. Schwefelsäure Phenylitaconsäure-anhydrid (Unterschied von „Phenylaticonsäure“) (ST., HORN, *B.* **41**, 3987). Beim Kochen von Phenylitaconsäure mit $10\,^0/_0$iger Natronlauge entstehen Phenylmesaconsäure und „Phenylaticonsäure“ (FITT., BR. *A.* **305**, 33). Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der Phenylitaconsäure mit trocknem Chlorwasserstoff entsteht Phenylitaconsäure-dimethylester (S. 900) (HECHT). Beim Kochen von Phenylitaconsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure wird Phenylitaconsäure-α-mono-

äthylester (s. u.) gebildet (St., *B.* **41**, 4353, 4355). Bei langem Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Phenylitaconsäure entsteht Phenylitaconsäure-diäthylester (s. u.) (Fitt., Le., *A.* **256**, 70; St., *B.* **41**, 4353, 4355). Beim Übergießen der Säure mit kaltem Acetylchlorid entsteht Phenylitaconsäure-anhydrid (Stobbe, *B.* **41**, 4352). — $Ag_2C_{11}H_8O_4$. Niederschlag. Schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser (Fitt., Le., *A.* **256**, 70). — $CaC_{11}H_8O_4$. Krystallinisch. In Wasser schwerer löslich als das Bariumsalz (Fitt., Le.). — $BaC_{11}H_8O_4 + {}^1/_2 H_2O$. Krystalle (aus einer siedenden wäßr. Lösung) (Fitt., Le.). — $BaC_{11}H_8O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Krystallkörner (aus kaltem Wasser) (Fitt., Le.).

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Phenylitaconsäure mit trocknem Chlorwasserstoff (Hecht, *M.* **24**, 369). — Dickflüssiges Öl. Kp_{18}: 186°. Flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Mischbar in jedem Verhältnis mit Benzol, Alkohol, Äther, Aceton. — Wird durch Kochen mit KCN in wäßr.-alkoh. Lösung und nachfolgende Verseifung in α-Phenyl-tricarballylsäure (S. 982) übergeführt.

α-Monoäthylester, Phenylitacon-a-äthylestersäure $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylitaconsäure durch Kochen mit Alkohol + konz. Schwefelsäure (Stobbe, *B.* **41**, 4353, 4355). Neben wenig Diäthylester aus Phenylitaconsäure durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung (St.; vgl. Fittig, Leoni, *A.* **256**, 71). Durch 3-stdg. Kochen von Phenylitaconsäure-anhydrid mit Alkohol (St.). — Nadeln (aus Petroläther oder Wasser). F: 76—79°; leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien (St.). — Wird durch Alkali leicht verseift (St.).

β-Monoäthylester, Phenylitacon-b-äthylestersäure $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Phenyl-paraconsäure-äthylester durch Einw. von Natriumäthylat in Äther (Stobbe, *B.* **41**, 4356; vgl. Fittig, Leoni, *A.* **256**, 67). — Nadeln oder Tafeln (aus CS_2). F: 72°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in CS_2 und Petroläther (St.). — Schwerer verseifbar als die a-Äthylestersäure (St.). — $AgC_{13}H_{13}O_4$. Krystalle (aus Wasser) (St.). — $Ca(C_{13}H_{13}O_4)_2$. Blättchen (aus Wasser) (St.). — $Ba(C_{13}H_{13}O_4)_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (St.).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer absol.-alkoh. Lösung der Phenylitaconsäure mit Chlorwasserstoff (Fitt., Le., *A.* **256**, 70). — Öl. Kp: 315° (Fitt., Le.). — Bei der Verseifung entsteht nur die Phenylitaconsäure (Stobbe, *B.* **41**, 4357). Bei der Einw. von Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat erhält man Dibenzalbernsteinsäure (S. 959) (St., Naoum, *B.* **37**, 2241). Analog verläuft die Reaktion mit 4-Methoxy-benzaldehyd (St., Kautzsch, Badenhausen, *B.* **39**, 761, 764). Die Kondensation mit Benzophenon mittels Natriumäthylats in Äther führt zu einer Lactonsäure $C_{24}H_{18}O_4$ γ-Phenyl-α-diphenylmethylen-paraconsäure bezw. γ.γ-Diphenyl-α-benzal-paraconsäure (Syst. No. 2619) (St., Ba., *B.* **39**, 770, 772).

b) ***Iso-[γ-phenyl-itaconsäure], „Phenylaticonsäure"*** $C_{11}H_{10}O_4$, Konfiguration:
$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot H \\ \quad\ddot{} \\ HO_2C\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}$$
(Stobbe, Horn, *B.* **41**, 3983). — *B.* Wird neben Phenylitaconsäure (S. 899) und Dibenzalbernsteinsäure (S. 959) erhalten, wenn man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure-diäthylester und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd zu festem, unter siedendem Äther suspendiertem Natriumäthylat tropfen läßt und dann das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt (St., *B.* **41**, 4353; vgl. St., Kloeppel, *B.* **27**, 2407). Aus Phenylitaconsäure, Phenylcitraconsäure (S. 901) oder Phenylmesaconsäure (S. 901) beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (Fittig, Brooke, *A.* **305**, 33). — *Darst.* Aus Phenylitaconsäure: St., Horn, *B.* **41**, 3984. — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (Fitt., Br., *A.* **305**, 36; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 644). Schmilzt unscharf zwischen 149° und 151° (Fitt., Br.). Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 15 Tln. Äther und in ca. 90 Tln. Wasser; in der Wärme leicht löslich in Äther und Wasser, sehr wenig in Chloroform; unlöslich in Ligroin und CS_2 (Fitt., Br.). — „Phenylaticonsäure" geht in Äther-Chloroform-Lösung bei der Einw. von Brom im Sonnenlicht in Phenylitaconsäure über (Fitt., Br., *A.* **305**, 39). Läßt man Brom auf „Phenylaticonsäure" in Äther-Chloroform-Lösung im zerstreuten Tageslicht einwirken, so entstehen neben einem öligen Produkt nur Spuren von Phenylitaconsäure und eine bei 147° schmelzende Brom-isophenylparaconsäure (Syst. No. 2619); letztere wird rascher und glatter in wäßr. Suspension erhalten (Fitt., *A.* **305**, 39 Anm.; Fitt., Breslauer, *A.* **330**, 325). Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 160—175° das Anhydrid der „Phenylaticonsäure" (Syst. No. 2480) (Fitt., Br., *A.* **305**, 38). Bei der Oxydation von „Phenylaticonsäure" mit $KMnO_4$ entstehen Benzaldehyd, Malonsäure und Oxalsäure (Fitt., Köhl, *A.* **305**, 52). „Phenylaticonsäure" wird in Sodalösung durch Natriumamalgam bei zeitweisem Abstumpfen des freien Alkalis zu Benzylbernsteinsäure reduziert (Fitt., Br., *A.* **305**, 40). Liefert bei mehrstündiger Einw. von 99%iger Schwefelsäure bei einer Temperatur von höchstens

—5° das Lacton $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH——O\\CO\rangle CH\cdot CH_2\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2480), Indonylessigsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1297) und die dimere Indonylessigsäure $C_{22}H_{16}O_6$ (Syst. No. 1363) (Unterschied von Phenylitaconsäure) (ST., *B.* **41**, 3983, 3985). „Phenylaticonsäure" gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge Phenylitaconsäure neben Spuren von Phenylmesaconsäure (FITT., BR., *A.* **305**, 33, 40). — $Ag_2C_{11}H_8O_4$. Niederschlag (FITT., BR., *A.* **305**, 37). — $CaC_{11}H_8O_4 + 2H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (FITT., BR., *A.* **305**, 37). — $BaC_{11}H_8O_4 + 2H_2O$ (FITT., BR., *A.* **305**, 37).

c) ***Derivat einer γ-Phenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, dessen sterische Konfiguration unbekannt ist.***

α-Benzal-β-cyan-propionsäure-amid $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man trägt 1,5 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol, in eine 50° warme Lösung von 6 g Bernsteinsäure-dinitril und 7 g Benzaldehyd, gelöst in absol. Alkohol, ein und läßt einige Zeit stehen (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 6). — Nädelchen (aus Eisessig). Verkohlt gegen 260°. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und Benzol, äußerst schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge NH_3, Benzaldehyd und Bernsteinsäure. Wird durch konz. Säuren, z. B. Salpetersäure, auch durch salpetrige Säure gänzlich zersetzt.

2. ***γ-Phenyl-α-propylen-α.β-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$.

a) ***trans-Form, Benzylfumarsäure, Phenylmesaconsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H\\HO_2C\cdot C\cdot H\end{matrix}$. *B.* Aus Phenylcitraconsäure (s. u.), in Chloroform gelöst, und wenig Brom im Sonnenlichte (FITTIG, BROOKE, *A.* **305**, 31). Aus Phenylitaconsäure (S. 899) oder aus Phenylcitraconsäure durch Kochen mit 10%iger Natronlauge (FITT., BR.). — Nadeln (aus Wasser). F: 212°. Leicht löslich in Äther und siedendem Benzol, löslich in 35 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, CS_2 und Ligroin. — Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge entstehen Phenylitaconsäure und „Phenylaticonsäure" (S. 900). Phenylmesaconsäure wird in Sodalösung von Natriumamalgam bei zeitweisem Abstumpfen des freien Alkalis zu Benzylbernsteinsäure reduziert. — $Ag_2C_{11}H_8O_4$. Flockiger Niederschlag. Etwas löslich in siedendem Wasser. — $CaC_{11}H_8O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{11}H_8O_4 + 2H_2O$.

b) ***cis-Form, Benzylmaleinsäure, Phenylcitraconsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H\\H\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Phenylcitraconsäure-anhydrid (Syst. No. 2480) entsteht beim Erhitzen von Phenylitaconsäure (S. 899) unter vermindertem Druck auf 180—185°, neben Phenylitaconsäure-anhydrid (Syst. No. 2480), sowie beim Erhitzen von Phenylitaconsäure-anhydrid auf 180° (FITTIG, BROOKE, *A.* **305**, 21, 23); man erhält die Phenylcitraconsäure durch Lösen des Phenylcitraconsäure-anhydrids in Wasser bei 62—63° und Eindampfen der Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (FITT., BR., *A.* **305**, 27). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). Triklin pinakoidal (FITT., BR.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 644). F: 105—108°; sehr leicht löslich in Wasser und Äther, ziemlich in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin und CS_2 (FITT., BR., *A.* **305**, 27). Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Phenylitaconsäure (FITT., BR., *A.* **305**, 30), mit 10%iger Natronlauge Phenylitaconsäure (S. 899) und „Phenylaticonsäure" (S. 900) (FITT., BR., *A.* **305**, 33). Mit Brom in $CHCl_3$ im Sonnenlicht wird Phenylmesaconsäure (s. o.) gebildet (FITT., BR., *A.* **305**, 31). Phenylcitraconsäure wird in Sodalösung von Natriumamalgam bei zeitweisem Abstumpfen des freien Alkalis zu Benzylbernsteinsäure reduziert (FITT., BR., *A.* **305**, 40). — $NaC_{11}H_9O_4$. Blättchen (aus Wasser). In heißem Wasser leicht löslich, in 90 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich (FITT., BR., *A.* **305**, 28). — $Ag_2C_{11}H_8O_4$. Flockiger Niederschlag. Etwas löslich in heißem Wasser (FITT., BR., *A.* **305**, 30). — $CaC_{11}H_8O_4$. Blättchen (FITT., BR., *A.* **305**, 29). — $BaC_{11}H_8O_4 + H_2O$. Blättchen (FITT., BR., *A.* **305**, 29).

3. ***γ-Phenyl-β-propylen-α.α-dicarbonsäure, Styrylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Styrylcyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigester und Phenylacetaldehyd beim Erwärmen in Alkohol, neben β-Benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure $HO_2C\cdot CH(CN)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ (HAWORTH, *Soc.* **95**, 482). — Zähes gelbes Öl. Kp_{20}: 195—197°. — Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali und nachfolgendem Ansäuern der alkal. Lösung entsteht

das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure $C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO$ (—O—) (Syst. No. 2619). Liefert mit ω-Brom-acetophenon und Natriumäthylat α-Styryl-β-benzoyl-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CN)\cdot(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1345).

4. ***β-Phenyl-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure, β-Phenyl-glutaconsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. β-Phenyl-glutaconsäure besitzt nach FEIST (*A.* **370**, 53) trans-Konfiguration; vgl. dagegen BUCHNER, SCHRÖDER, *B.* **35**, 788. — *B.* Aus β-Phenyl-glutaconsäure-anhydrid (Syst. No. 2480) durch Stehenlassen (FEIST, POMME, *A.* **370**, 76) oder Kochen (B., SCH., *B.* **35**, 788) mit Natronlauge. Beim Kochen des β-Phenyl-β-propylen-α.α.γ-tricarbonsäure-triäthylesters $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (S. 985) mit Barytwasser (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 22). Neben Essigsäure durch Kochen des 6-Methyl-4-phenyl-α-pyron-carbonsäure-(5)-äthylesters $\underset{OC—O—C\cdot CH_3}{HC:C(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 2619) mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 252) oder mit 12%iger Natronlauge (BUCHNER, SCHRÖDER, *B.* **35**, 787). — Prismatische Platten (aus Essigester). F: 154—155° (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (FEIST, POMME, *A.* **370**, 74), beim Schütteln (F., P., *A.* **370**, 74) oder Erhitzen (B., SCH.) mit Acetylchlorid β-Phenyl-glutaconsäure-anhydrid. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150° β-Phenyl-glutarsäure (F., P., *A.* **370**, 81). Bei mehrtägiger Einw. von Brom in $CHCl_3$ auf eine konz. Eisessiglösung der Säure entsteht α.β-Dibrom-β-phenyl-glutarsäure (F., P., *A.* **370**, 81). Beim Erhitzen mit Anilin auf 130° entsteht β-Phenyl-glutaconsäure-anil $C_6H_5\cdot C{<}{\begin{matrix}CH\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{matrix}}{>}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3222) (F., P., *A.* **370**, 78). — $Ag_2C_{11}H_8O_4$, Niederschlag. Unlöslich in heißem Wasser (M.). — $CaC_{11}H_8O_4 + 3H_2O$. Krystalle (F., P., *A.* **370**, 75). — $CaC_{11}H_8O_4 + 3^1/_2H_2O$. Krystalle (F., P.). — $BaC_{11}H_8O_4$. Krystalle (F., P.).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung von β-Phenyl-glutaconsäure (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 248). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{11}: 186—187°. D_{18}^{18}: 1,1017. — Geht beim Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° in 2.6-Dioxy-4-phenyl-pyridin (Syst. No. 3138) über.

Monoamid $C_{11}H_{11}O_3N = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Phenyl-glutaconsäure-anhydrid und wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Casein (FEIST, POMME, *A.* **370**, 77). — Nadeln (aus Essigester). F: 138°. Leicht löslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit Wasser β-Phenyl-glutaconsäure.

Mononitril, β-Phenyl-γ-cyan-vinylessigsäure $C_{11}H_9O_2N = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CN$. *B.* Beim $1^1/_2$—2-stdg. Erhitzen von 6,5 g 2.6-Dioxy-4-phenyl-3.5-dicyan-pyridin Syst. No. 3364) mit 130 ccm 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 821; *C.* **1907** I, 459). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 256—257°. Sehr wenig löslich in Wasser und Äther. — Reduziert kalte $KMnO_4$-Lösung, färbt sich mit KNO_2 violett, dann blau und absorbiert Brom.

5. ***β-Phenyl-α-propylen-α.α-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3):C(CO_2H)_2$.

Mononitril, β-Phenyl-α-cyan-crotonsäure, β-Methyl-α-cyan-zimtsäure $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetophenon und Cyanessigsäure in Gegenwart von salzsaurem Piperidin (KNOEVENAGEL, D. R. P. 162281; *C.* **1905** II, 726). — F: 135—136°.

6. ***2-Methyl-benzylidenmalonsäure, 2-Methyl-benzalmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 15 g o-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 295), 18 g Malonsäuredimethylester und 5 Tropfen Piperidin (MEERWEIN, *A.* **358**, 84). — Krystalle. F: 59—60°. Kp_{11}: 165—170°.

Mononitril, 2-Methyl-α-cyan-zimtsäure $C_{11}H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluylaldehyd mit Cyanessigsäure auf 200° (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 484). — Krystalle. F: 202°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Läßt sich durch Destillation und Verseifen des Produktes mit Kalilauge in 2-Methyl-zimtsäure (S. 617) überführen.

Methylester-nitril, 2-Methyl-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der 2-Methyl-α-cyan-zimtsäure in der Wärme (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 486). — Nadeln. F: 89—90°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Äthylester-nitril, 2-Methyl-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung der 2-Methyl-α-cyan-zimtsäure in der Wärme (F., *A. ch.* [6] **29**, 486). — Nadeln. F: 60°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

7. ***3-Methyl-benzylidenmalonsäure, 3-Methyl-benzalmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, 3-Methyl-α-cyan-zimtsäure $C_{11}H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cyanessigsäure mit m-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 296) auf 150—160° (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 473). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und 3-Methyl-zimtsäure-nitril (S. 617). Beim Erhitzen mit wäßr. Alkalilösung auf dem Wasserbad entsteht m-Toluylsäure.

Methylester-nitril, 3-Methyl-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-α-cyan-zimtsäure und Methylalkohol mittels HCl (F., *A. ch.* [6] **29**, 477). Aus dem Silbersalz der 3-Methyl-α-cyan-zimtsäure und CH_3I (F.). — Nadeln (aus Benzol). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Äthylester-nitril, 3-Methyl-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-α-cyan-zimtsäure und Alkohol mittels HCl (F., *A. ch.* [6] **29**, 476). Aus dem Silbersalz der 3-Methyl-α-cyan-zimtsäure und C_2H_5I (F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

8. ***4-Methyl-benzylidenmalonsäure, 4-Methyl-benzalmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, 4-Methyl-α-cyan-zimtsäure $C_{11}H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cyanessigsäure mit p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) auf 150° (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 479). — Krystalle. F: 214°. Weniger löslich in Benzol und Alkohol als die 3-Methyl-α-cyan-zimtsäure (s. o.). — Beim Erhitzen auf 220° entstehen CO_2 und 4-Methylzimtsäure-nitril (S. 617).

Methylester-nitril, 4-Methyl-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen der 4-Methyl-α-cyan-zimtsäure in mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohol (F., *A. ch.* [6] **29**, 482). — Nadeln. F: 110—112°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Äthylester-nitril, 4-Methyl-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-α-cyan-zimtsäure und mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol (F., *A. ch.* [6] **29**, 481). — Nadeln. F: 94°. Löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure.

9. ***1-Phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{11}H_{10}O_4 = H_2C\left<\begin{array}{l}C(C_6H_5) \cdot CO_2H \\ CH \cdot CO_2H\end{array}\right.$.

B. Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen des Tetraäthylesters der α-Phenyl-β-propylen-α.α.β.γ-tetracarbonsäure (S. 1001) mit alkoh. Kali auf dem Wasserbade (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 1215). — Die Säure selbst ist nicht beständig, sondern geht bei der Abscheidung aus den Salzen sofort in ihr Anhydrid (Syst. No. 2480) über. — $Ag_2C_{11}H_8O_4$. Weiße, lichtbeständige Fällung. — $PbC_{11}H_8O_4$. Krystalle.

10. ***3-Phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot HC\left<\begin{array}{l}CH \cdot CO_2H \\ CH \cdot CO_2H\end{array}\right.$.

a) ***3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. BUCHNER, PERKEL, *B.* **36**, 3777. — *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Destillation von 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_6H_5 \cdot HC\left<\begin{array}{l}CH(CO_2 \cdot C_2H_5)—NH \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5)═N\end{array}\right.$ (Syst. No. 3670) im Vakuum; die Säure erhält man durch Verseifen mit Natronlauge (BUCHNER, *B.* **21**, 2645; B., DESSAUER, *B.* **25**, 1147, 1152; **26**, 259; vgl. KNORR, *B.* **28**, 688; *J. pr.* [2] **53**, 127; B., VON DER HEIDE, *B.* **35**, 31). Bei der Verseifung des 3-Phenyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylesters $C_6H_5 \cdot HC\left<\begin{array}{l}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2\end{array}\right.$ (S. 1002) mit alkoh. Alkali (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 163; KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 490). — Prismen (aus Alkohol). F: 175°; leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser (B., *B.* **21**, 2646). — Geht beim Erhitzen im Vakuum

in ihr Anhydrid (Syst. No. 2480) über (B., D., *B.* **25**, 1153; vgl. B., *B.* **21**, 2646). Wird beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 235–240° in die trans-Form (s. u.) übergeführt (B., PERKEL, *B.* **36**, 3782). Gibt mit rauchender Salpetersäure 3-[x-Nitro-phenyl]-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (B., P., *B.* **36**, 3780). — $NaC_{11}H_9O_4$ (bei 110°). Nadeln (aus Wasser) (B., D., *B.* **25**, 1152). — $Ag_2C_{11}H_8O_4$ (B., D., *B.* **25**, 1152).

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C_3H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (Syst. No. 3670) im Vakuum (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **25**, 1152). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63°. Kp_{20}: 200–214°.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot C_3H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei der 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2). — Dickes Öl. Kp_{120}: 256–257° (BUCHNER, *B.* **21**, 2645).

3-[x-Nitro-phenyl]-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{11}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Stehen der 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) mit der 4-fachen Menge rauchender Salpetersäure (BUCHNER, PERKEL, *B.* **36**, 3780). — Nadeln (aus Wasser). F: 245° (Zers.).

b) ***3-Phenyl-trans-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Schmelzen der 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (s. o.) mit Kaliumhydroxyd bei 235–240° (B., P., *B.* **36**, 3782). — Nädelchen (aus Wasser). F: 121°.

11. ***Hydrinden-dicarbonsäure-(2.2), Hydrinden-β.β-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C{<}{CO_2H \atop CO_2H}$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus o-Xylylendibromid (Bd. V, S. 366) und Natriummalonsäurediäthylester in alkoh.-äther. Lösung; man verseift ihn durch methylalkoholisches oder äthylalkoholisches Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 124; P., *Soc.* **53**, 7; P., RÉVAY, *Soc.* **65**, 232). — Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 199° und zerfällt einige Grade höher in CO_2 und Hydrinden-carbonsäure-(2) (S. 620) (B., P.). — $Ag_2C_{11}H_8O_4$. Krystallinisch (B., P.; P.).

3. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. ***δ-Phenyl-γ-butylen-α.γ-dicarbonsäure, α-Benzal-glutarsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Kondensation von Benzaldehyd und Glutarsäureester mit Natriumäthylat (FITTIG, ROEDEL, *A.* **282**, 336, 338). Bei der Destillation von δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ O \text{———————} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) in geringer Menge, neben δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure und indifferenten Produkten (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2004). — Nadeln (aus Wasser). F: 175° (FITT., ROE.), 177° (FICH., BAU.). Fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, löslich in Äther (FITT., ROE.). — $Ag_2C_{12}H_{10}O_4$. Niederschlag (FITT., ROE.). — $CaC_{12}H_{10}O_4 + H_2O$. Krystalle (FITT., ROE.). — $BaC_{12}H_{10}O_4 + H_2O$. Sternförmige Krystalle (FITT., ROE.).

2. ***δ-Phenyl-α-butylen-α.γ-dicarbonsäure, α-Benzyl-glutaconsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Phenyl-α-butylen-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-tetraäthylester (S. 1002) beim Kochen mit konz. Natronlauge (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* **222**, 261) oder neben Malonsäure beim Kochen mit Barytwasser (G., BOLAM, *J. pr.* [2] **54**, 368). Aus δ-Phenyl-α-butylen-α.γ.γ-tricarbonsäure-triäthylester (S. 986) durch Verseifung mit alkoh. Kali oder mit Barytwasser (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 428). — Krystalle (aus Äther oder Alkohol). F: 145° (C., G.), 149–150° (RUHEMANN, *Soc.* **63**, 259), 150–152° (G., L.). Löslich in Äther, schwer löslich in Wasser (C., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}53\times10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 501). — $Ag_2C_{12}H_{10}O_4$. Niederschlag. Löslich in heißem Wasser (C., G.). — $BaC_{12}H_{10}O_4$ (bei 100°) (G., B.).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen einer absol.-alkoh. Lösung von α-Benzyl-glutaconsäure in Gegenwart von Schwefelsäure auf dem Wasserbad (RUHEMANN, *Soc.* **63**, 259). — Dickes, gelbes Öl. Kp_{10}: 203–204°. D_{15}^{15}: 1,0854. — Beim Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak auf 100° entsteht 2.6-Dioxy-3-benzyl-pyridin (Syst. No. 3138).

3. ***δ-Phenyl-γ-butylen-α.β-dicarbonsäure, Styrylbernsteinsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Addition von KCN an Cinnamalmalonester (S. 913) und Behandlung des Reaktionsproduktes mit siedender Kalilauge (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 254). — Weißer sandiger Niederschlag (aus siedendem Wasser) oder dicke

prismatische Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 173°. Sehr leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther und siedendem Wasser, sehr wenig in Benzol, Chloroform und kaltem Wasser. — Permanganat wird in alkal. Lösung sofort entfärbt. Natriumamalgam wandelt selbst bei großem Überschusse nicht in eine gesättigte Säure um. Wird durch Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor zu [β-Phenäthyl]-bernsteinsäure reduziert, durch Eisessig-Bromwasserstoff in γ-Benzyl-paraconsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ / O——CO (Syst. No. 2619) verwandelt.

4. ***δ-Phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, Cinnamylmalonsäure, β-Styryl-isobernsteinsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters mit alkoh. Kali (ERLENMEYER jun., KREUTZ, *B.* **38**, 3505). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 132°. — Geht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Cinnamylessigsäure (S. 620) über. — Kaliumsalz. Schuppen. Schwer löslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Umwandeln von Zimtalkohol (Bd. VI, S. 570) in Cinnamylchlorid und Behandeln der unter 80—100 mm Druck bei 140—180° siedenden Hauptfraktion des Rohproduktes mit Malonester und Natriumäthylatlösung (ERLENMEYER jun., KREUTZ, *B.* **38**, 3505). — Öl.

β-Brom-δ-phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure-dimethylester, β-Brom-β-styryl-isobernsteinsäure-dimethylester $C_{14}H_{15}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHBr \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleitung von Bromwasserstoff in die äther. Lösung des Cinnamalmalonsäure-dimethylesters (S. 912) (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 200). — Sehr zersetzliches Öl. — Liefert durch Oxydation mit CrO_3 und Eisessig nur Benzoesäure.

5. ***δ-Phenyl-β-butylen-α.α-dicarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. RIIBER, *B.* **37**, 3120; ERLENMEYER jun., KREUTZ, *B.* **38**, 3504. — *B.* Entsteht, wenn Cinnamalmalonsäure (S. 912), gelöst in Soda, in auf 0° abgekühlter Lösung mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 reduziert wird (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 259). — *Darst.* Man löst 50 g Cinnamalmalonsäure in Natronlauge, füllt mit Wasser auf 300 ccm auf, gibt portionsweise 3 %iges Natriumamalgam zu und schüttelt bei 30—35°, bis eine Probe beim Ansäuern einen rein weißen Niederschlag gibt (R., *B.* **37**, 3121). — Weiße Blätter (aus Benzol oder Chloroform). Schmilzt unter Zersetzung gegen 106—108° (TH., M.), bei raschem Erhitzen bei 112° (R., *B.* **37**, 3122). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in siedendem Chloroform und Benzol, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin (R., *B.* **37**, 3122). — Spaltet schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure ab (TH., M.) unter Bildung von δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure (S. 621) (R., *B.* **38**, 2743). Liefert beim Erhitzen sowie beim Kochen mit verd. Säuren oder indifferenten Mitteln oder mit Chinolin oder Pyridin δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure (R., *B.* **38**, 2743). Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phenylacetaldehyd (ER. jun., K.). Gibt bei längerem Stehen mit rauchender Salzsäure δ-Phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure (s. u.) (R., *B.* **37**, 3123). — $Na_2C_{12}H_{10}O_4$. Leicht löslich in Wasser (TH., M.). — $Ag_2C_{12}H_{10}O_4$. Weißer Niederschlag (R., *B.* **37**, 3122). — $BaC_{12}H_{10}O_4 + H_2O$. Krystallinisch (TH., M.).

Dimethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der δ-Phenyl-β-butylen-α.α-dicarbonsäure und Methyljodid (RIIBER, *B.* **37**, 3122). — Kp_{12}: 187° (mäßige Zers.), $Kp_{0,16}$: 123°. — Liefert in alkoh. Lösung bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Malonsäure und Phenylessigsäure.

6. ***δ-Phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen der δ-Phenyl-β-butylen-α.α-dicarbonsäure (s. o.) mit Natronlauge auf dem Wasserbad (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 260). Man läßt einen dünnen Brei von δ-Phenyl-β-butylen-α.α-dicarbonsäure und rauchender Salzsäure 1 Monat bei Zimmertemperatur stehen und verdünnt dann mit Wasser (RIIBER, *B.* **37**, 3123). — Nadeln (aus Benzol). F: 115—116° (Zers.) (TH., M.), 124° (R., *B.* **37**, 3124); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, kaum in CS_2, unlöslich in Ligroin (R., *B.* **37**, 3124). Unterscheidet sich von der δ-Phenyl-β-butylen-α.α-dicarbonsäure durch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol (R., *B.* **37**, 3124). — Liefert in sodaalkalischer Lösung bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Hydrozimtsäure und Oxalsäure (R., *B.* **37**, 3124). Liefert beim Erhitzen, beim Kochen mit verd. Säuren, Benzol, Chloroform, Chinolin oder Pyridin δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure (S. 621); beim Kochen mit Wasser entsteht daneben auch etwas δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure (S. 621) (R., *B.* **38**, 2744). — $BaC_{12}H_{10}O_4 + H_2O$ (TH., M.).

γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure-dimethylester, Cinnamalmalonsäure-dimethylester-dibromid $C_{14}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 10 g Cinnamalmalonsäure-dimethylester (S. 912) mit 20,5 ccm einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, die 10 ccm Brom in 100 ccm Lösung enthält (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 223; vgl. H., *B.* **37**, 1125). — Weiße Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig).

F: 93° (H.; H., T.). — Liefert durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Zimtsäuredibromid (S. 518) (H.; H., T.). Reduziert bei gelindem Erwärmen seiner alkoh. Lösung mit Silberoxyd dieses unter Spiegelbildung (H., T.).

γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-cyan-α-butylen-α-carbonsäure, Cinnamalcyanessigsäure-dibromid $C_{12}H_9O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6,8 g Cinnamalcyanessigsäure (S. 913) und 1,8 ccm Brom in Chloroformlösung unter Kühlung (HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 332). — Krystalle. F: 187°.

γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-cyan-α-butylen-α-carbonsäure-äthylester, Cinnamalcyanessigsäure-äthylester-dibromid $C_{14}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 326. — *B.* Aus Cinnamalcyanessigsäureäthylester (S. 913) und Brom in Chloroform (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 15; HIN., LO., *A.* **336**, 329). Aus Cinnamalcyanessigsäure-dibromid (s. o.) durch äthylalkoholische Salzsäure auf dem Wasserbad (HIN., LO., *A.* **336**, 333). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 95° (B.), 98° (HIN., LO.), 100° (PICCININI, *C.* **1905 II**, 623). Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser sowie mit Alkalien (P.). — Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht Zimtsäuredibromid (S. 518) (HIN., LO.; P.).

γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α.α-dicyan-α-butylen, Cinnamalmalonitril-dibromid $C_{12}H_8N_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus 9,5 g Cinnamalmalonsäure-dinitril (S. 913) und 25,1 ccm einer 10-volumprozentigen Lösung von Brom in Chloroform (HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 331). — Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 130°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Zimtsäuredibromid (S. 518) und Benzoesäure.

7. ***β-Benzal-propan-α.γ-dicarbonsäure, β-Benzal-glutarsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Die Salze entstehen durch Einw. von Alkali auf das Anhydrid $C_6H_5\cdot CH:C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2480) (H. A. MÜLLER, *B.* **39**, 3590). — Die freie Säure ist nicht beständig. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge zwei neue Säuren von den Schmelzpunkten 184° und 145°.

8. ***α-Phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, Allyl-phenyl-malonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriumphenylmalonsäureester und Allyljodid oder Allylchlorid (WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **29**, 2600; PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1015); man verseift den Ester durch 2 Mol.-Gew. alkoh. Natronlauge, wobei allylphenylmalonsaures Natrium sich ausscheidet, während mitentstandenes allylphenylessigsaures Natrium gelöst bleibt (W., G.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 145° (CO_2-Entwicklung); leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Benzol und Ligroin (W., G.). — $Ag_2C_{12}H_{10}O_4$. Niederschlag (W., G.). — $CaC_{12}H_{10}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). Blättchen (W., G.).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dickflüssig. Kp_{16}: 176—178°; beim Verseifen mit alkoh. Natronlauge entstehen Allylphenylmalonsäure und Allylphenylessigsäure (W., G.).

9. ***γ-Phenyl-β-butylen-α.β-dicarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3):C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Niedrigerschmelzende Form, γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot CH_3\\ \Vert \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOBBE, *B.* **37**, 1619. — *B.* Bei der Kondensation von Acetophenon mit Bernsteinsäureester durch Natriumäthylat bilden sich γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure, Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure] (S. 907) und γ-Phenyl-γ-methylenbrenzweinsäure (S. 908) bezw. ihre Monoäthylester, die durch einen Überschuß von $Ba(OH)_2$ verseift werden (ST., *A.* **308**, 114). Trennung der isomeren Säuren: ST., *A.* **308**, 116. — Blätter (aus Wasser). Monoklin (REINISCH, *A.* **308**, 119). Schmilzt nach vorangehendem Erweichen bei 171° unter starker Zersetzung (ST., *A.* **308**, 118). Bei 17° lösen 100 Tle. Wasser 0,2066 Tle., 100 Tle. Benzol etwa 0,17 Tle., 100 Tle. Äther 11,147 Tle. der Säure (ST., *A.* **308**, 119). Elektrolytische Dissoziationskonstante $k = 2{,}01\times 10^{-4}$ (FOOTE, *A.* **308**, 120). — Liefert durch Oxydation mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° in schwach sodaalkalischer Lösung Acetophenon, sowie Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Oxalsäure und Malonsäure (ST., *A.* **308**, 123). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. schwefelsaurer Lösung γ-Methyl-γ-phenyl-brenzweinsäure (S. 885) (ST., *A.* **308**, 127). Geht in wäßr. Suspension bei der Einw. von Brom in die bei 161° unter Zersetzung schmelzende β-Brom-γ-methyl-γ-phenyl-paraconsäure $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C(CH_3)\cdot CBr(CO_2H)\cdot CH_2\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2619) über (ST.,

A. **282**, 296; **308**, 129). Rauchende Bromwasserstoffsäure bewirkt bei längerem Stehen Umwandlung in γ-Methyl-γ-phenyl-paraconsäure (Syst. No. 2619) (St., *A.* **282**, 294). Liefert bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (St., *B.* **37**, 1622) oder von Acetylchlorid (St., *A.* **308**, 121) Methylphenylitaconsäure-anhydrid (F: 114°) (Syst. No. 2480), welches sich in Schwefelsäure unter Gelbfärbung löst (St., *A.* **380**, 37). Bei mehrstündigem Kochen mit 10%iger Natronlauge entsteht eine geringe Menge eines niedriger schmelzenden Säuregemisches (St., *A.* **308**, 120). — $Ag_2C_{12}H_{10}O_4$. Flockiger Niederschlag (St., *A.* **282**, 290). — $CaC_{12}H_{10}O_4$. Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser (St., *A.* **308**, 120). — $BaC_{12}H_{10}O_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (St., *A.* **282**, 290; **308**, 121).

Dimethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Farbloses Öl. Kp_{20}: 182,5—183° (St., *A.* **380**, 39).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure und Äthyljodid (St., *A.* **380**, 38). — Schwach gelbes Öl. Kp: 314—316° (St., *A.* **380**, 38). — Bei der Kondensation mit Aceton und Natriumäthylat entstehen α.α.δ-Trimethyl-δ-phenyl-fulgensäure (S. 915) und Allo-[α.α.δ-trimethyl-δ-phenyl-fulgensäure] (S. 916) neben γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure (St., Rose, Gademann, *B.* **38**, 3678; Stobbe, *A.* **380**, 41).

b) ***Höherschmelzende Form, Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure]*** $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_3 \\ \| \\ HO_2C\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. Stobbe, *B.* **37**, 1619. — *B.* s. im Artikel γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure. — Nädelchen (aus viel heißem Wasser). Triklin (Reinisch, *A.* **308**, 134). F: 178—179° (Zers.) (Smith, *Ph. Ch.* **25**, 212; St., *A.* **308**, 135), 183—185° (Zers.) (St., *A.* **308**, 133). Bei 17° lösen 100 Tle. Wasser 0,2123 Tle., 100 Tle. absol. Alkohol 1,277 Tle. Säure; sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, fast unlöslich in kaltem Benzol (St., *A.* **308**, 134). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2,36\times 10^{-4}$ (Smith, *Ph. Ch.* **25**, 212; St., *A.* **308**, 135). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $0,62\times 10^{-6}$ (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (Smith, *Ph. Ch.* **25**, 240; St., *A.* **308**, 135). — Liefert bei der Oxydation mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° in schwach sodaalkalischer Lösung Acetophenon, Oxalsäure und Essigsäure (St., *A.* **308**, 138). Geht in wäßr. Suspension bei der Einw. von Brom in die bei 129° schmelzende β-Brom-γ-methyl-γ-phenyl-paraconsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(CH_3)\cdot CBr(CO_2H)\cdot CH_2 \\ O\text{———————}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) über (St., *A.* **308**, 139). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht neben dem Lacton der [3-Oxy-3-methyl-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure $C_6H_4\begin{matrix} \diagup C(CH_3)\text{———}O \\ \diagdown CO \diagup CH\cdot CH_2\cdot CO \end{matrix}$ (Stobbe, *B.* **37**, 1620) [3-Oxo-1-methyl-indenyl-(2)]-essigsäure (Syst. No. 1297) $C_6H_4\begin{matrix} \diagup C\cdot CH_3 \\ \diagdown CO \diagup C\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (St., *B.* **37**, 1620; *A.* **380**, 36), welche sich in Schwefelsäure mit tiefer Violettfärbung löst (St., *A.* **380**, 37). — $CaC_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Nadeln. In Wasser bedeutend leichter löslich als das entsprechende Salz der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure (St., *A.* **308**, 135). — $BaC_{12}H_{10}O_4$. Nadeln (St., *A.* **308**, 136).

β-Äthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure, Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure] und γ-Phenyl-γ-methylen-brenzweinsäure (S. 908) bei der Kondensation von 1 Mol.-Gew. Acetophenon und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureester mit alkoholfreiem Natriumäthylat in äther. Lösung bei niederer Temperatur (Stobbe, Heun, *A.* **308**, 140). — Platten (aus Äther). Rhombisch (Reinisch, *A.* **308**, 141). F: 110—112°; schmilzt aber unter Wasser schon bei gelindem Erwärmen zu einem farblosen Öl; ist mit Wasserdampf nicht flüchtig; leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser (St., H.). — Gibt in wäßr. Suspension mit Brom den bei 103—104° schmelzenden β-Brom-γ-methyl-γ-phenyl-paraconsäure-äthylester $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(CH_3)\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2 \\ O\text{———————}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (St., H.). — $AgC_{14}H_{15}O_4$. Vierseitige schiefwinklige Prismen (aus Wasser). Lichtempfindlich (St., H.). — $Ca(C_{14}H_{15}O_4)_2 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. Leicht löslich in Wasser (St., H.).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Monoäthylester (s. o.) in alkoh. Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff (Stobbe, Heun, *A.* **308**, 136). Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters (s. o.) und Äthyljodid in Äther (St., *A.* **380**, 38). — Öl. Kp: 305—307° (St., H.). — Lagert Natriummalonsäureester nicht an (St., H., *A.* **308**, 137). Liefert mit Aceton und Natriumäthylat nur die bei 221—223° schmelzende α.α.δ-Trimethyl-δ-phenyl-fulgensäure (S. 915) (St., *A.* **380**, 40). Wird von konz. Schwefelsäure violett gefärbt (St., *A.* **380**, 38).

10. ***γ-Phenyl-γ-butylen-α.β-dicarbonsäure, γ-Phenyl-γ-methylen-brenzweinsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. STOBBE, *C.* **1899** II, 26; *A.* **308**, 68. — *B.* Entsteht neben γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure (S. 906) und Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure] (S. 907) bei der Kondensation von Acetophenon und Bernsteinsäureester mit Natriumäthylat (ST., *A.* **308**, 114). Trennung der isomeren Säuren: ST., *A.* **308**, 116. — Nädelchen (aus heißem Wasser), haarfeine Prismen (aus Benzol). F: 152—154°; bei 17° lösen 100 Tle. Wasser 0,1362 Tle., 100 Tle. Benzol 0,025 bis 0,030 Tle., 100 Tle. Äther 7,4675 Tle. der Säure (ST., *A.* **308**, 144). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,95\times10^{-4}$ (SMITH, *A.* **308**, 146). — Wird durch $KMnO_4$ in schwach sodaalkalischer Lösung hauptsächlich zu β-Benzoyl-propionsäure oxydiert (ST., *A.* **308**, 147). Läßt sich in wäßr.-alkoh. Lösung, die neutral oder schwefelsauer gehalten wird, durch Natriumamalgam nicht in γ-Methyl-γ-phenyl-brenzweinsäure überführen (ST., *A.* **308**, 149). Durch Einw. von Brom entsteht β-Brom-β-phenyl-butyrolacton-α-essigsäure

$H_2C\cdot CBr(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$
O———————CO

(ST., *A.* **308**, 149). Wird durch Acetylchlorid in der Kälte nicht anhydrisiert; bei mehrstündigem Kochen mit 10%iger Natronlauge entsteht ein niedriger schmelzendes Säuregemisch (ST., *A.* **308**, 146). — $Ag_2C_{12}H_{10}O_4$ (ST., *A.* **282**, 299). — $CaC_{12}H_{10}O_4$. Schuppen (aus Wasser). Viel schwerer löslich in heißem als in kaltem Wasser (ST., *A.* **308**, 146). — $BaC_{12}H_{10}O_4$. Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (ST., *A.* **308**, 146).

11. ***β-m-Tolyl-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure, β-m-Tolyl-glutaconsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Mononitril, β-m-Tolyl-γ-cyan-vinylessigsäure $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot CN)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Monoammoniumsalzes des 2.6-Dioxy-4-m-tolyl-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, *C.* **1902** II, 699; *C.* **1907** I, 459). — Fast farblose kurze Prismen (aus Essigsäure). F: 255—257°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol; löslich in NH_3. Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ violett.

12. ***2.5-Dimethyl-benzalmalonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, 2.5-Dimethyl-α-cyan-zimtsäure $C_{12}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. Krystalle. F: 174° (SAVARIAU, *C. r.* **146**, 298).

13. ***Naphthalin-tetrahydrid-(x.x.x.x)-dicarbonsäure-(1.5), x.x.x.x-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Kochen einer alkal. Lösung von 5 g Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) (S. 917) mit 500 g allmählich zugesetztem 4%igem Natriumamalgam (MORO, *G.* **26** I, 111). — Nadeln (aus Wasser). F: 237,5—238,5° (korr.). — $CaC_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O$. Tafeln. — $BaC_{12}H_{10}O_4 + H_2O$. Täfelchen.

14. ***Naphthalin-tetrahydrid-(x.x.x.x)-dicarbonsäure-(1.8), x.x.x.x-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Tetrahydronaphthalsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erwärmen von 5 g Naphthalin-dihydrid-(x.x)-dicarbonsäure-(1.8) (S. 914) mit 1 g rotem Phosphor und 6 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) auf 140—145° (ZENGELIS, *B.* **27**, 2694). — Geht gegen 185° in das Anhydrid (Syst. No. 2480) über. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. — $BaC_{12}H_{10}O_4$. Niederschlag.

Monoäthylester $C_{14}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot C_{10}H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tetrahydronaphthalsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff bei niederer Temperatur (Z., *B.* **27**, 2695). — Krystalle. F: 48°.

15. ***Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-dicarbonsäure-(2.3), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\\CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-tetracarbonsäure-(2.2.3.3) (S. 1002) entsteht das Anhydrid der Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 2480), das durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien in die Säure übergeht (BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 450). — Tafeln. Schmilzt bei 199°, dabei in das Anhydrid übergehend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Äther, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton. — $Ag_2C_{12}H_{10}O_4$. Amorpher, später körnig krystallinisch werdender Niederschlag. Beim Glühen entstehen Naphthalin und das Anhydrid der Naphthalin-tetrahydrid-dicarbonsäure.

16. ***Bis-[cyclopentadien-carbonsäure], Dicyclopentadien-dicarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{matrix} HC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH \\ HC \text{———} CH\cdot CH \text{———} CH \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Durch Einleiten von Kohlensäure in eine gekühlte Suspension von Cyclopentadienkalium (Bd. V, S. 112) in Benzol (THIELE, *B.* **34**, 69). — Tafeln oder kurze Prismen (aus Eisessig). F: 208—209° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Eisessig, leicht in Alkohol.

Dimethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 6 g Säure mit 50 ccm Methylalkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure (THIELE, *B.* **34**, 70). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85°. — Gibt in Chloroform mit 2 Mol.-Gew. Brom ein Tetrabromid $C_{14}H_{16}O_4Br_4$ (S. 789).

4. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_4$.

1. ***ε-Phenyl-γ-amylen-α.β-dicarbonsäure, γ-[β-Phenäthyliden]-brenzweinsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von γ-Styryl-itaconsäure mit Natriumamalgam in kalter, zeitweise neutralisierter Lösung (FICHTER, HIRSCH, *B.* **34**, 2190). — Warzen (aus Benzol), Täfelchen (aus Äther). F: 112°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Äther, ziemlich leicht in Wasser, fast unlöslich in Eisessig. — Wird durch anhaltendes Kochen mit 25%iger Natronlauge in γ-[β-Phenäthyl]-itaconsäure (s. u.) umgelagert. — $CaC_{13}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Flitterchen. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{13}H_{12}O_4 + H_2O$. Schuppenartige Aggregate. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. ***ε-Phenyl-β-amylen-α.β-dicarbonsäure, γ-[β-Phenäthyl]-itaconsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 30-stdg. Kochen von γ-[β-Phenäthyliden]-brenzweinsäure mit 25%iger Natronlauge (FICHTER, HIRSCH, *B.* **34**, 2190). — Nadelbüschel (aus Benzol). F: 153°. — Wird von Natriumamalgam in saurer Lösung zu γ-[β-Phenäthyl]-brenzweinsäure reduziert, die beim Liegen an der Luft in ihr Anhydrid (Syst. No. 2479) übergeht. — $CaC_{13}H_{12}O_4 + H_2O$. Amorpher Niederschlag.

3. ***β-Styryl-propan-α.γ-dicarbonsäure, β-Styryl-glutarsäure, „Cinnamenylglutarsäure"*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Eintragen von Chlorkalkbrei in eine Lösung von „Cinnamenyldihydroresorcin" (Bd. VII, S. 735) in wäßr. Sodalösung bei 70° (VORLÄNDER, *B.* **36**, 2339; V., GROEBEL, *A.* **345**, 210). Das aus Cinnamalessigsäure-methylester und Natriummalonester in Alkohol entstehende Produkt wird mit Kalilauge verseift und die entstandene Säure dann über den Schmelzpunkt erhitzt (V., G., *A.* **345**, 214). — Blättchen. F: 134—135°; löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (V., G.). — Wird durch $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung zu Benzoesäure und Tricarballylsäure oxydiert (V., G.). Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in das entsprechende Anhydrid (Syst. No. 2480) über (V., G.). — Bariumsalz. In Wasser schwer löslich (V., G.). — Bleisalz. In Wasser schwer löslich (V., G.).

Dimethylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erwärmen von β-Styryl-glutarsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure im Wasserbade (V., G., *A.* **345**, 211). — Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 69—70°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

4. ***β-Methyl-δ-phenyl-α-butylen-α.γ-dicarbonsäure, β-Methyl-α-benzylglutaconsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure-γ-nitril, β-Methyl-α-benzyl-γ-cyan-vinylessigsäure $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-3-cyan-pyridin (Syst. No. 3353) durch siedende 60%ige Schwefelsäure (GUARESCHI, *C.* **1905** II, 684; **1907** I, 459). — Farblose Krystalle. F: 156—157°.

5. ***β-Methyl-δ-phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, β-Methyl-β-styrylisobernsteinsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Dimethylester entsteht durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Cinnamalmalonsäure-dimethylester in siedendem Alkohol; man verseift ihn mit kalter alkoh. Kalilauge (REIMER, *Am.* **38**, 234). — Nadeln (aus Ligroin + Äther). F: 120—121°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Geht beim Erhitzen auf 160° in β-Methyl-γ-benzal-buttersäure (S. 628) über. Gibt bei

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von GRIGNARD, BELLET, COURTOT (*A. ch.* [9] **4**, 56) und von COURTOT (*A. ch.* [9] **4**, 75).

der Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung Benzoesäure und Propan-α.α.β-tricarbonsäure. — $NaC_{13}H_{13}O_4$. Platten.

Dimethylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dickes strohgelbes Öl. Kp_{30}: 210° (R., *Am.* **38**, 233).

6. ***γ-Phenyl-β-amylen-α.β-dicarbonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5):C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form, γ-Äthyl-γ-phenyl-itaconsäure $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5):C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben der stereoisomeren Iso-[γ-äthyl-γ-phenyl-itaconsäure] und γ-Phenyl-γ-äthyliden-brenzweinsäure (s. u.) durch Kondensation von Propiophenon mit Bernsteinsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther und Verseifung des Produktes; man trennt die Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol und aus Wasser (STOBBE, NIEDENZU, *A.* **321**, 101). — Säulen (aus heißem Wasser). Triklin (REINISCH, *A.* **321**, 101). F: 175—176° (stürmische Zers.) (ST., N.). Sehr wenig löslich in Benzol; 1000 ccm Wasser lösen bei 15° 0,215 g (ST., N.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung Propiophenon, Essigsäure und Oxalsäure (ST., N.). — $CaC_{13}H_{12}O_4$. Körniger Niederschlag (ST., N.).

b) Höherschmelzende Form, Iso-[γ-äthyl-γ-phenyl-itaconsäure] $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5):C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. bei der stereoisomeren Säure. — Krystalle (aus Wasser). Triklin (REINISCH, *A.* **321**, 103). F: 184—184,5° (stürmische Zers.) (STOBBE, NIEDENZU, *A.* **321**, 104). Sehr wenig löslich in Benzol, etwas leichter in Wasser als die stereoisomere Säure; 1000 ccm Wasser lösen bei 15° 0,245 g (ST., N.). — Liefert die gleichen Oxydationsprodukte wie die stereoisomere Säure (ST., N.). — $CaC_{13}H_{12}O_4$ (ST., N.).

7. ***γ-Phenyl-γ-amylen-α.β-dicarbonsäure, γ-Phenyl-γ-äthyliden-brenzweinsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* 51 g alkoholfreies, in absol. Äther suspendiertes Natriumäthylat läßt man mit 50 g Propiophenon und 65 g Bernsteinsäure-diäthylester 5 Tage in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung stehen, gibt Wasser hinzu, säuert die rote alkal. Lösung nach Entfernung unveränderten Ketons und anderer indifferenter Substanzen an, äthert aus, kocht den sirupösen roten Ätherrückstand mit überschüssigem 10%igem Barytwasser, zersetzt das entstehende Bariumsalz mit verd. Salzsäure und krystallisiert die Säure aus der 5-fachen Menge Benzol, dann aus der 20-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Tierkohle um (STOBBE, NIEDENZU, *A.* **321**, 94). — Farblose Nadeln. F: 137—138°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Toluol, Chloroform und heißem Benzol, schwerer in kaltem Benzol, Essigester und heißem Wasser, schwer in CS_2 und niedrig siedendem Petroläther. — Liefert bei der Einw. einer 3 Atome Sauerstoff abgebenden $KMnO_4$-Menge in Sodalösung bei 0° β-Benzoyl-propionsäure, Essigsäure und CO_2; als Nebenprodukt entsteht γ-Phenyl-γ-acetyl-butyrolacton-β-carbonsäure (Syst. No. 2620). Letztere Säure entsteht als Hauptprodukt bei Anwendung einer 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden $KMnO_4$-Menge. — $Ag_2C_{13}H_{12}O_4$. Käsiger, in Wasser etwas löslicher, lichtbeständiger Niederschlag. — $CaC_{13}H_{12}O_4 + H_2O$. Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser. — $BaC_{13}H_{12}O_4$. Farblose Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem Wasser.

8. ***4-Isopropyl-benzalmalonsäure, Cuminalmalonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 2 Tln. Cuminol mit 2 Tln. Malonsäure und 1 Tl. Eisessig auf 100°; man filtriert von ausgeschiedenen Malonsäurekrystallen ab, schüttelt das Filtrat mit Natronlauge, entfernt aus der alkal. Flüssigkeit Cuminol durch Schütteln mit Äther, fällt die alkal. Lösung mit einer zur Bildung der freien Cuminalmalonsäure nicht ausreichenden Menge Salzsäure und zersetzt das ausgeschiedene saure cuminalmalonsaure Natrium durch Salzsäure (WIDMAN, *B.* **22**, 2267). Cuminalmalonsäure entsteht auch aus Cuminol und Malonsäure in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2616). — Krystallisiert aus warmem Wasser in Prismen, die $1H_2O$ enthalten, und bei langsamem Erhitzen auf 80—90° das Krystallwasser verlieren; die wasserfreie Säure krystallisiert aus heißem Benzol mit 1 Mol. Benzol in Nadeln, die rasch das Benzol abgeben (W.). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 137°, die wasserhaltige bei 89—90°, die benzolhaltige bei 96—97° (W.). Leicht löslich in warmem Wasser und warmem Benzol, äußerst leicht in Methylalkohol, Alkohol und Eisessig (W.). — Die wasserfreie Säure spaltet sich beim Erhitzen auf 160° in Cuminalessigsäure und CO_2 (W.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Cuminol und Malonsäure (W.). Auch bei raschem Erhitzen der wasser- oder benzolhaltigen Säure auf 70—140° erfolgt Abspaltung von Cuminol (W.). Natriumamalgam reduziert zu Cuminylmalonsäure $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (W.).

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Cuminol und Malonester bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2592). — Gelbliches Öl. $Kp_{11,5}$: 205—208° (K.). — Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) auf 140—155° unter vermindertem Druck eine Verbindung $C_{25}H_{32}O_6N_2$ (Syst. No. 3368), wahrscheinlich

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2 \\ HN\text{——}CO\text{——}CH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$$

; beim Steigern der Temperatur über 160° entsteht (infolge intermediärer Bildung von Malonester) 4.5.7-Trioxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3 oder 6)-äthylester (Syst. No. 3361) (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* **35**, 2173, 2178).

Verbindung des Diäthylesters mit Kaliumdisulfit $C_{17}H_{22}O_4 + KHSO_3 + {}^1/_2H_2O$ („cuminalmalonesterhydrosulfonsaures Kalium"). *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von Cuminalmalonsäure-diäthylester mit wäßr. Kailumdisulfitlösung am Rückflußkühler (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4095). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

5. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{16}O_4$.

1. ***γ-[4-Isopropyl-phenyl]-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, γ-[4-Isopropyl-phenyl]-itaconsäure, Cuminalbernsteinsäure*** $C_{14}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben γ-[4-Isopropyl-phenyl]-paraconsäure (Syst. No. 2619) und den beiden stereoisomeren α.δ-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäuren (S. 961, 962) durch Kondensation von Cuminol mit Bernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat in Äther (STOBBE, *A.* **380**, 61, 69). — Krystalle (aus Petroläther + Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. In konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich. — Wird durch $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung zu Cuminol und Oxalsäure oxydiert. Zur Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ vgl. ST., *A.* **380**, 66. Wird beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure in Iso-γ-[4-isopropyl-phenyl]-paraconsäure umgelagert.

2. ***β-[4-Isopropyl-phenyl]-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure, β-[4-Isopropyl-phenyl]-glutaconsäure*** $C_{14}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H):CH \cdot CO_2H$.

β-[4-Isopropyl-phenyl]-glutaconsäure-γ-nitril, β-[4-Isopropyl-phenyl]-γ-cyan-vinylessigsäure $C_{14}H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H):CH \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes des 2.6-Dioxy-4-[4-isopropyl-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, *C.* **1902 II**, 700; *C.* **1907 I**, 459). — Krystalle (aus konz. Alkohol). F: gegen 240°.

6. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{22}O_4$.

1. ***δ-Methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-amylen-β.γ-dicarbonsäure, α-Isopropyl-α'-cuminal-bernsteinsäure*** $C_{17}H_{22}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ oder ***δ-Methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-γ-amylen-β.γ-dicarbonsäure, α-Cuminyl-α'-isopropyliden-bernsteinsäure*** $C_{17}H_{22}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung der beiden stereoisomeren α.α-Dimethyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäuren (S. 916, 917) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 in der Wärme (STOBBE, LEUNER, *B.* **38**, 3901). — Schiefwinklige Blättchen (aus CS_2). F: 140°. — Liefert bei der Oxydation Aceton und Cuminol. Wird von Acetylchlorid leicht unter Gelbfärbung anhydrisiert.

2. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[phenylessigsäure]-(3), [2.2.3-Trimethyl-3-carboxy-cyclopentyl]-phenyl-essigsäure*** („Phenyloxy-camphocarbonsäure") $C_{17}H_{22}O_4$ =

$$\begin{array}{l} HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad H_2C\text{——}CH_2 \end{array} \!\!> C < \begin{array}{l} CO_2H \\ CH_3 \end{array}$$

B. Der Diphenylester entsteht beim Erhitzen der Lösung von 0,5 g Natrium in 15 g Phenol mit 10 g Camphocarbonsäure-äthylester (Syst. No. 1285) auf 200° im geschlossenen Rohr; man verseift ihn durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 150° im geschlossenen Rohr (MINGUIN, *A. ch.* [7] **2**, 277). — Nädelchen. F: 148°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diphenylester $C_{29}H_{30}O_4$ = $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol (M., *A. ch.* [7] **2**, 276).

7. **α-Dicamphylsäure** $C_{18}H_{24}O_4$ = $(CH_3)_2C\langle{C(CH_3)\cdot C(CO_2H)\cdot C(CO_2H)\cdot C(CH_3) \atop CH—CH—CH—CH}\rangle C(CH_3)_2$ (?). *B.* Als Nebenprodukt beim Schmelzen der Sulfocamphylsäure (Syst. No. 1584) mit Natriumhydroxyd (PERKIN, *Soc.* **83**, 847, 862). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). Erweicht bei 220—225°, schmilzt bei 230°; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Petroläther. Krystallisiert aus Eisessig in Platten mit 1 Mol. Eisessig, die bei 100° undurchsichtig werden. Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in α-Camphylsäure (S. 83) über. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung Dioxy-α-dicamphylsäure (Syst. No. 1164). — $Ag_2C_{18}H_{22}O_4$. Weißer, gelatinöser Niederschlag. — $CaC_{18}H_{22}O_4 + 2H_2O$ (?). Krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_4$.

1. ***δ-Phenyl-α.γ-butadien-α.γ-dicarbonsäure, Benzalglutaconsäure*** $C_{12}H_{10}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von methylalkoholischem Kali auf ein äquimolekulares Gemisch von Glutaconsäurediäthylester und Benzaldehyd (HENRICH, *B.* **35**, 1665). — Zersetzt sich bei 161°. — Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Benzaldehyd ab.

2. ***δ-Phenyl-α.γ-butadien-α.α-dicarbonsäure, Cinnamylidenmalonsäure, Cinnamalmalonsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Zimtaldehyd mit 1 Tl. Malonsäure und 1 Tl. Eisessig auf 100° (STUART, *Soc.* **49**, 365). Aus äquimolekularen Mengen Zimtaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von alkoh. Ammoniak bei 60—100° (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2617) oder von wenig Diäthylamin bei 100° (KN., D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702) oder von Pyridin, bei 9-stdg. Erhitzen im Wasserbade bei Lichtabschluß (DOEBNER, SCHMIDT, *B.* **40**, 149). Man läßt ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen Zimtaldehyd, Malonsäure und Chinolin 14 Tage stehen, löst dann in Soda und fällt die Cinnamalessigsäure mit Schwefelsäure (RIIBER, *B.* **37**, 2274). Aus 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) (S. 1005) durch Lösen in konz. Schwefelsäure (KOHLER, *Am.* **28**, 240). — *Darst.* Man erhitzt gleiche Teile Zimtaldehyd, Malonsäure und Eisessig 9 Stdn. im Wasserbade bei Lichtabschluß, saugt die ausgeschiedene Masse ab, wäscht mit etwas Chloroform nach und krystallisiert aus absol. Alkohol um (LIEBERMANN, *B.* **28**, 1439). Die von der rohen Säure abgesaugte Eisessiglösung scheidet bei Zusatz von Essigsäureanhydrid noch reichliche Mengen Säure ab (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 252). — Tief citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 208° unter Entwicklung von CO_2 (ST.). Absorptionsspektrum: BALY, SCHAEFER, *Soc.* **93**, 1811. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1320,7 Cal., bei konstantem Druck: 1321,0 Cal. (RIIBER, SCHETELIG, *Ph. Ch.* **48**, 349). — Wandelt sich an der Sonne allmählich in 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) (sog. weiße, belichtete Cinnamylidenmalonsäure, S. 1005) um (L.; KOHLER, *Am.* **28**, 233; RIIBER, *B.* **35**, 2411). Zerfällt bei 210° in CO_2 und die Cinnamalessigsäure vom Schmelzpunkt 165° (S. 638) (ST.). Letztere erhält man zweckmäßiger durch Erhitzen der Cinnamalmalonsäure unter 0,3 mm Druck (R., *B.* **38**, 2746). Beim Erhitzen von Cinnamalmalonsäure mit Chinolin auf 160—175° erhält man neben der Cinnamalessigsäure vom Schmelzpunkt 165° auch die Allocinnamalessigsäure (F: 138°) (S. 641) (L.). Bei raschem Destillieren mit Chinolin entstehen Cinnamalessigsäure, α-Phenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 517) und andere Kohlenwasserstoffe (R., *B.* **37**, 2274). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung wird δ-Phenyl-β-butylen-α.α-dicarbonsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(CO_2H)_2$ gebildet (TH., M., *A.* **306**, 259; R., *B.* **37**, 3121). Cinnamalmalonsäure addiert Brom in Chloroformlösung unter Bildung von α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 223). Reagiert mit $KHSO_3$ unter Bildung von Kaliumsalzen der δ-Phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure-β-sulfonsäure (Syst. No. 1586) bezw. der δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure-β-sulfonsäure (Syst. No. 1585a) (KO., *Am.* **31**, 243). Liefert beim Erhitzen mit entwässertem Bariumhydroxyd neben geringen Mengen von Phenylcyclobuten (Bd. V, S. 518) und einem Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{30}$ (Bd. V, S. 742) hauptsächlich 1.2-Diphenyl-tricyclooctan (Bd. V, S. 692) (D., SCHM., *B.* **40**, 148).

Dimethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 20 g Zimtaldehyd und 50 g Malonsäuredimethylester mit 10 Tropfen Piperidin bei 0° (MEERWEIN, *A.* **360**, 336). Beim Kochen der Cinnamalmalonsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 253). Aus Cinnamalmalonsäure, Methylalkohol und konz.

Schwefelsäure im Wasserbade (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 198). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 67° (TH., MEI.). Löslich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther (TH., MEI.). Absorptionsspektrum: BALY, SCHAEFER, *Soc.* **93**, 1811. — Addiert Brom in CS_2-Lösung unter Bildung von γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure-dimethylester $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)_2$ bezw. α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure-dimethylester $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CBr(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H., TR., *A.* **336**, 223, 225). Liefert beim Sättigen der äther. Lösung mit Bromwasserstoff β-Brom-δ-phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure-dimethylester $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHBr\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H., TR., *A.* **336**, 200). Mit Natriumäthylat in Äther entsteht die Natriumverbindung des β-Äthoxy-δ-phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure-dimethylesters $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CNa(CO_2\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1145) (H., TR., *A.* **336**, 202). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Natriummethylatlösung den Hexamethylester der δ-Dicarboxymethyl-β-phenyl-pentan-α.α.ε.ε-tetracarbonsäure $C_6H_5\cdot CH[CH(CO_2\cdot CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH[CH(CO_2\cdot CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 1049) (MEER., *A.* **360**, 336). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther erhält man β-Methyl-β-styryl-isobernsteinsäure-dimethylester $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$, von Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther β-Phenyl-β-styryl-isobernsteinsäure-dimethylester $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ (REIMER, *Am.* **38**, 229, 233).

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Malonester in Gegenwart von Piperidin (MEERWEIN, *A.* **360**, 328; vgl. KNOEVENAGEL, HERZ, *B.* **37**, 4483). Beim Kochen von Cinnamalmalonsäure mit äthylalkoholischer Salzsäure (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 253). F: 36° (TH., M.). — Durch Einw. von KCN in wäßr.-alkoh. Lösung und Kochen des Produktes mit Kalilauge werden Styrylbernsteinsäure und δ-Phenyl-butan-α.β.δ(?)-tricarbonsäure (S. 983) gebildet (TH., MEI., *A.* **306**, 251, 254, 263; vgl. MEERWEIN, *A.* **360**, 327).

Mononitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäure, Cinnamalcyanessigsäure, „Cinnamenylcyanacrylsäure" $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cyanessigsäure mit Zimtaldehyd (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 493). Der Äthylester entsteht beim Eintragen geringer Mengen Natriumäthylatlösung in eine Lösung von 6 g Zimtaldehyd und 5 g Cyanessigester in ca. 25 g absol. Alkohol; man verseift mit alkoh. Kali bei 60° (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 13; HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 328). Der Äthylester entsteht auch bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit Cyanessigester bei Gegenwart von Piperidin (BERTINI, *G.* **31** I, 279) oder neben 2.6-Dioxy-4-β-phenäthyl-3.5-dicyan-pyridin (Syst. No. 3364), bei Gegenwart von NH_3 (PICCININI, *C.* **1903** II, 714). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 212° (FIQUET; H., L.). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol (B.). — Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Cinnamalessigsäurenitril (F.). Liefert mit Brom in Chloroform γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure-mononitril $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$ (H., L.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge in NH_3, Zimtsäure usw. (F.). Rauchende Salpetersäure erzeugt p-Nitro-benzoesäure (F.). — $Cu(C_{12}H_8O_2N)_2$ (bei 100°). Grüngelber amorpher Niederschlag. — $AgC_{12}H_8O_2N$. Amorpher Niederschlag.

Methylester-nitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäure-methylester, Cinnamalcyanessigsäure-methylester $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der β-Styryl-α-cyan-acrylsäure (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 496). — Nadeln. F: 145°.

Äthylester-nitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäure-äthylester, Cinnamalcyanessigsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die äthylalkoholische Lösung der β-Styryl-α-cyan-acrylsäure (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 495). Bildung aus Zimtaldehyd und Cyanessigester s. bei β-Styryl-α-cyan-acrylsäure. — Nadeln. F: 118—120° (F.), 118° (BERTINI, *G.* **31** I, 279), 115—116° (PICCININI, *C.* **1903** II, 714), 114° (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 14; HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 328). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (H., L.). — Liefert mit Brom in Chloroform γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure-äthylester-nitril $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 906) (H., L.).

Dinitril, Cinnamalmalonitril $C_{12}H_8N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus 2 g Zimtaldehyd und 1 g Malonitril in absol. Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 329). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. — Liefert mit Brom in Chloroform γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-butylen-α.α-dicarbonsäure-dinitril $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:C(CN)_2$ (S. 906).

2-Nitro-cinnamalmalonsäure $C_{12}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen von 1 Tl. 2-Nitro-zimtaldehyd mit 1 Tl. Malonsäure und 1 Tl. Eisessig im Wasserbade (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 374). — Schwach gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 212—213°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, wenig in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — $CuC_{12}H_7O_6N$. Gelbgrün. — $Ag_2C_{12}H_7O_6N$. Gelbliche Blättchen.

4-Nitro-cinnamalmalonsäure $C_{12}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Nitro-zimtaldehyd mit 1 Tl. Malonsäure und 1 Tl. Eisessig im Wasserbade (E., G., *A.* **253**, 361). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, wenig in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Liefert mit überschüssigem Brom unter Entwicklung von HBr und CO_2 β.γ.δ-Tribrom-δ-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure (S. 622). Beim Erhitzen mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht β.δ- oder β.γ-Dibrom-δ-[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure (S. 557). — $(NH_4)_2C_{12}H_7O_6N$. Amorph. — $CuC_{12}H_7O_6N$. Gelbgrüne Krystalle. — $Ag_2C_{12}H_7O_6N$. Flockiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{16}H_{17}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die siedende Lösung von 4-Nitro-cinnamalmalonsäure in absol. Alkohol (E., G., *A.* **253**, 362). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 104—105°.

3. ***β.β'-o-Phenylen-diacrylsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH:CH\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von o-Phthalaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 140—150° (THIELE, FALK, *A.* **347**, 117). Bei 4-stdg. Erhitzen von o-Xylylen-bis-[chlormalonsäurediäthylester] mit 10 Mol.-Gew. KOH in konz. alkoh. Lösung; man verdunstet den Alkohol und zerlegt den Rückstand mit verd. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **53**, 15). — Flocken. Schmilzt oberhalb 300° (P.), oberhalb 285° (TH., F.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Äther, etwas leichter in Wasser und Aceton (P.). — Wird von Natriumamalgam in β.β'-o-Phenylen-dipropionsäure übergeführt (P.). Nimmt leicht 4 Atome Brom auf unter Bildung von β.β'-o-Phenylen-bis-[α.β-dibrom-propionsäure] (P.). — $Ag_2C_{12}H_8O_4$. Amorpher Niederschlag (P.).

4. ***β.β'-p-Phenylen-diacrylsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH:CH\cdot CO_2H)_2$. *B.* Der Monoäthylester entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. 4-Formyl-zimtsäureester $OHC\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit 1 Tl. Natriumacetat und 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf 160°; man zieht das Produkt mit warmer Sodalösung aus, fällt die Lösung mit Schwefelsäure und kocht den gefällten Monoäthylester mit Natronlauge (LÖW, *A.* **231**, 377). Die Säure entsteht beim Kochen von p-Xylylen-bis-[brommalonsäure-diäthylester] mit alkoh. Kali (KIPPING, *Soc.* **53**, 41). — *Darst.* Man erhitzt 10 g Terephthalaldehyd, 20 g Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid 7 Stdn. auf 150°, fügt weitere 15 g Essigsäureanhydrid hinzu und erhitzt nochmals 12 Stdn. auf 150°; man extrahiert die pulverisierte Masse mit Sodalösung, fällt mit Schwefelsäure und entfernt durch Extraktion mit Eisessig mitentstandene 4-Formyl-zimtsäure (EPHRAIM, *B.* **34**, 2784). — Schmilzt noch nicht bei 300° (L.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (L.). — Nimmt in der Wärme 4 Atome Brom auf unter Bildung von β.β'-p-Phenylen-bis-[α.β-dibrom-propionsäure] (L.; E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt die Säure unverändert aus (E.). — $Ag_2C_{12}H_8O_4$ (L.).

Monoäthylester $C_{14}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Krystalle (aus Äther). F: 200° (LÖW, *A.* **231**, 377).

5. ***Naphthalin-dihydrid-(x.x)-dicarbonsäure-(1.8), x.x-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Dihydronaphthalsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_{10}H_8(CO_2H)_2$. *B.* Aus Naphthalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ mit Natriumamalgam bei Siedehitze; man behandelt die rohe Dihydronaphthalsäure mit Äther, löst den Rückstand in siedendem Eisessig und trennt das beim Erkalten herauskrystallisierende Gemenge von Dihydronaphthalsäure und Naphthalsäureanhydrid durch verd. Sodalösung (ANSELM, *B.* **22**, 859). — Krystallinisch. Schmilzt unter Schäumen bei 199°, wird dann wieder fest und schmilzt dann noch nicht bei 275°. Leicht löslich in warmem Alkohol, kaum in Wasser, Äther und Benzol. — Reduziert alkal. Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte.

2. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_4$.

1. ***ε-Phenyl-β.δ-pentadien-α.β-dicarbonsäure, γ-Styryl-itaconsäure, Cinnamalbernsteinsäure, „γ-Cinnamenyl-itaconsäure"*** $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben dem farblosen α.ϑ-Diphenyl-α.γ.ε.η-octatetren (Bd. V, S. 709) als Hauptprodukt durch Kondensation von äquimolekularen Mengen Zimtaldehyd und Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat und Zerlegen des Produktes mit Säure; man verestert die Rohsäure und verseift den Ester (FICHTER, HIRSCH, *B.* **34**, 2189). — Wollige Nädelchen (aus Aceton). F: 215—218° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Eisessig, leichter in Äther und Aceton. — Wird von

Natriumamalgam zu γ-[β-Phenäthyliden]-brenzweinsäure reduziert. — $CaC_{13}H_{10}O_4 + H_2O$. Mikroskopische Nädelchen.

2. ***β-Methyl-δ-phenyl-α.γ-butadien-α.γ-dicarbonsäure, β-Methyl-α-benzal-glutaconsäure*** $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzaldehyd und β-Methyl-glutaconsäure-diäthylester in Gegenwart von gesättigtem methylalkoholischem Kali (FEIST, BEYER, *A.* **345**, 125). — Krystalle. F: 169° (Zers.).

3. ***β-Methyl-δ-phenyl-α.γ-butadien-α.α-dicarbonsäure*** $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):C(CO_2H)_2$.

Monoamid $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):C(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. Die unter dieser Formel von HAWORTH (*Soc.* **95**, 485) beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich Phenyldihydroresorcylsäure-amid $C_6H_5 \cdot CH<\begin{smallmatrix}CH(CO \cdot NH_2)-CO\\CH_2\text{———————}CO\end{smallmatrix}>CH_2$, Syst. No. 1319.

Mononitril, β-Methyl-β-styryl-α-cyan-acrylsäure, β-Styryl-α-cyan-crotonsäure $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):C(CN) \cdot CO_2H$. Die unter dieser Formel von HAWORTH (*Soc.* **95**, 485) beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich Phenyldihydroresorcylsäurenitril $C_6H_5 \cdot CH<\begin{smallmatrix}CH(CN)-CO\\CH_2\text{———}CO\end{smallmatrix}>CH_2$, Syst. No. 1319.

3. δ-Methyl-α-phenyl-α.γ-pentadien-β.γ-dicarbonsäure, Isopropyliden-benzyliden-bernsteinsäure, α.α-Dimethyl-δ-phenyl-fulgensäure $C_{14}H_{14}O_4 =$

$C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Teraconsäurediäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (STOBBE, LENZNER, *B.* **38**, 3895). — Farblose Prismen (aus 80%iger Essigsäure). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 213—214° unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, schwerer in Äther (ST., LEN., *B.* **38**, 3895). — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid gelbes oder weißes α.α-Dimethyl-δ-phenyl-fulgid $\begin{smallmatrix}C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO\\(CH_3)_2C:C \cdot CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2481) (ST., LEN.; ST., *B.* **38**, 3895; *A.* **380**, 28).

α.α-Dimethyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und Teraconsäurediäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (ST., LEUNER, *B.* **39**, 295). — Weiße Krystalle mit gelblichem Schein (aus wäßr. Alkohol). F: 205—207° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, schwerer in Äther, sehr wenig in Chloroform und Petroläther. — $BaC_{14}H_{11}O_6N + H_2O$. Gelblichweiße Krystalle.

α.α-Dimethyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgensäure $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Teraconsäurediäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (ST., LEU., *B.* **39**, 296). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 228°. Färbt sich am Licht gelb. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol, Chloroform, CS_2 und Petroläther. — $BaC_{14}H_{11}O_6N + H_2O$. Weiß. Färbt sich am Licht oder beim Kochen mit Wasser rötlich.

α.α-Dimethyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgensäure $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und Teraconsäurediäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (ST., LEU., *B.* **39**, 297). — Schwachgelbe Krystalle mit bräunlichem Schein (aus verd. Alkohol). F: 234° (erweicht früher). — $BaC_{14}H_{11}O_6N + H_2O$. Grüngelb.

4. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{16}O_4$.

1. ***β-Methyl-ε-phenyl-β.δ-hexadien-γ.δ-dicarbonsäure, Isopropyliden-[α-methyl-benzyliden]-bernsteinsäure*** $C_{15}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form, α.α.δ-Trimethyl-δ-phenyl-fulgensäure $C_{15}H_{16}O_4 = \begin{smallmatrix}C_6H_5 \cdot C \cdot CH_3\\ \|\\ HO_2C \cdot C \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. Zur Konfiguration vgl. STOBBE, *A.* **380**, 39. — *B.* Aus dem Diäthylester der Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure] (S. 907) und Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (STOBBE, *B.* **30**, 97) oder in Äther (STOBBE, GADEMANN, *A.* **380**, 44); die Reinigung geschieht am besten durch Überführung in das Fulgid (ST., G., *A.* **380**, 44). Neben der stereoisomeren Form aus dem Diäthylester der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure (S. 907) und Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol oder in Äther (ST., ROSE, G., *B.* **38**, 3678; ST., G., *A.* **380**, 47). Neben der als Hauptprodukt entstehenden stereoisomeren Form aus Teraconsäurediäthylester und Acetophenon in Gegenwart von alkoh.

Natriumäthylatlösung (St., G., *A.* **380**, 47). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 221—223° (Zers.) (St., G.). Gibt mit konz. Schwefelsäure Violettfärbung (St., G.). — Wird durch $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung zu Acetophenon und Oxalsäure oxydiert (St., G.). Liefert mit Acetylchlorid α.α.δ-Trimethyl-δ-phenyl-fulgid (F: 112—113°) (Syst. No. 2481) (St., G.). Das Bariumsalz ist in Wasser leichter löslich als das der isomeren Säure (St., R., G.).

b) Niedrigerschmelzende Form, Allo-[α.α.δ-trimethyl-δ-phenyl-fulgensäure] $C_{15}H_{16}O_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ HO_2C\cdot C\cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2 \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. Stobbe, *A.* **380**, 39. — *B.* Neben der stereoisomeren Säure aus γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure-diäthylester und Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol oder in Äther (Stobbe, Rose, Gademann, *B.* **38**, 3678; St., G., *A.* **380**, 46). Neben der stereoisomeren Säure aus Teraconsäurediäthylester und Acetophenon in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (St., *A.* **380**, 47). — Man trennt die Isomeren durch Krystallisation der Bariumsalze (das schwerer lösliche Bariumsalz liefert die Allo-[α.α.δ-trimethyl-δ-phenyl-fulgensäure]) oder der Fulgide (St., R., G.; St., G.). — Farblose Nadeln oder sechsseitige Krystalle (aus Wasser). F: 208—210° (St., R., G.; St., G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, schwerer in Benzol, Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser (St., R., G.). — Wird von $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung zu Acetophenon und Oxalsäure oxydiert (St., G.). Liefert mit Acetylchlorid Allo-[α.α.δ-trimethyl-δ-phenyl-fulgid] (F: 132—133°) (Syst. No. 2481) (St., R., G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (St., G.).

2. ***δ-Methyl-α-p-tolyl-α.γ-pentadien-β.γ-dicarbonsäure, Isopropyliden-[4-methyl-benzyliden]-bernsteinsäure, α.α-Dimethyl-δ-p-tolyl-fulgensäure*** $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Teraconsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther (Stobbe, Wahl, *B.* **38**, 3896). — Weiße Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 224°. Unlöslich in Benzol, Chloroform und CS_2.

5. Dimethyltetrahydroindacen-dicarbonsäure $C_{16}H_{18}O_4$ =

$HO_2C\cdot CH\langle\begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix}\rangle C_6H_2 \langle\begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$ oder

$H_2C\langle C_6H_2 \rangle$ $\langle\begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$ (?), mit $HO_2C\cdot HC—CH\cdot CH_3$.

Tetrabrom-dimethyltetrahydroindacen-dicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4Br_4$ =

$HO_2C\cdot CBr\langle\begin{matrix} CBr(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix}\rangle C_6H_2 \langle\begin{matrix} CBr(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix}\rangle CBr\cdot CO_2H$ oder

$H_2C\langle C_6H_2 \rangle$ $\langle\begin{matrix} CBr(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix}\rangle CBr\cdot CO_2H$ (?), mit $HO_2C\cdot BrC—CBr\cdot CH_3$.

B. Aus Dimethylindacendicarbonsäure-monoäthylester (S. 936) beim Stehen über Brom (Ephraim, *B.* **34**, 2792). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 300°.

6. δ-Methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-α.γ-pentadien-β.γ-dicarbonsäure, Isopropyliden-cuminyliden-bernsteinsäure $C_{17}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form, α.α-Dimethyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäure $C_{17}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben der stereoisomeren Allo-[α.α-dimethyl-δ-(4-isopropyl-phenyl)-fulgensäure] aus Cuminol und Teraconsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol; man trennt die Säuren durch Krystallisation der Bariumsalze (Stobbe, Leuner, *B.* **38**, 3899). — Krystalle (aus 80%iger Essigsäure). Erweicht bei 215°, schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, schwer in Benzol und CS_2. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Cuminol, Aceton und Oxalsäure. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht δ-Methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-α oder γ-amylen-β.γ-dicarbonsäure (S. 911) vom Schmelzpunkt 140°. Beim Kochen mit Acetylchlorid wird α.α-Dimethyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgid (F: 85°) (Syst. No. 2481) gebildet. — $BaC_{17}H_{18}O_4 + 2H_2O$. Wird bei 170° wasserfrei. Schwerer löslich als das Salz der Allo-Säure.

b) Niedrigerschmelzende Form, Allo-[α.α-dimethyl-δ-(4-isopropyl-phenyl)-fulgensäure] $C_{17}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* s. bei der stereoisomeren Säure. — Sechseckige Tafeln (aus verd. Essigsäure). Beginnt bei 200° zu schmelzen und zersetzt sich bei 208° (STOBBE, LEUNER, *B.* **38**, 3901). — Verhält sich bei der Oxydation und bei der Reduktion wie die stereoisomere Säure. Beim Kochen mit Acetylchlorid oder auch mit Eisessig entsteht Allo-[α.α.dimethyl-δ-(4-isopropyl-phenyl)-fulgid] (F: 112°) (Syst. No. 2481).

7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{12}H_8O_4$.

1. ***δ-Phenyl-[α-buten-γ-in]-α.α-dicarbonsäure, [γ-Phenyl-propargyliden]-malonsäure*** $C_{12}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylpropiolaldehyd (Bd. VII, S. 383) und Malonsäurediäthylester (CLAISEN, *B.* **36**, 3671). — Öl. — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 6-Phenyl-α-pyron-carbonsäure-(3)-äthylester $C_6H_5 \cdot C:CH \cdot CH:C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / O——CO (Syst. No. 2619) über.

2. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Dinitril (s. u.) entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1526) mit entwässertem Kaliumferrocyanid im CO_2-Strom; man verseift das Nitril durch mehrstündiges Erhitzen mit Kalilauge und Amylalkohol (CLEVE, *B.* **25**, 2475). — Krystalle. Schmilzt bei 175°, dabei in das Anhydrid $C_{10}H_6<\substack{CO \\ CO}>O$ (Syst. No. 2482) übergehend. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $NaC_{12}H_7O_4 + C_{12}H_8O_4 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $KC_{12}H_7O_4 + C_{12}H_8O_4 + 4H_2O$. Krystallpulver. — $CuC_{12}H_6O_4$. Smaragdgrünes Pulver. — $CaC_{12}H_6O_4 + H_2O$. Tafeln. — $Ba(C_{12}H_7O_4)_2 + 8H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — $BaC_{12}H_6O_4$. Tafeln.

Diamid $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_6(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Lösen des Dinitrils (s. u.) in alkoh.-wäßr. Natronlauge (CLEVE, *B.* **25**, 2478). — Tafeln. Schmilzt bei 265°, dabei in das Imid (Syst. No. 3224) übergehend. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Dinitril, 1.2-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln (aus Benzol). F: 190°; sublimierbar; schwer löslich in Äthylalkohol, leichter in $CHCl_3$, Eisessig, Benzol und Amylalkohol (CL., *B.* **25**, 2475).

3. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Dinitril (s. u.) entsteht durch Destillation des Kaliumsalzes der 4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit KCN; man verseift durch Kochen mit starker Kalilauge (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* **152**, 309). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 240°. Unlöslich in kochendem Wasser. Die alkoh. Lösung zeigt blaue Fluorescenz. — $BaC_{12}H_6O_4 + 2H_2O$. Krystallkörner. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dinitril, 1.4-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln. F: 204°; schwer löslich in Alkohol und Äther (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* **152**, 309).

4. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Dinitril (S. 918) entsteht aus 1.5-Diamino-naphthalin durch Austausch der NH_2-Gruppen gegen CN-Gruppen nach dem SANDMEYERschen Verfahren; man verseift am besten durch anhaltendes Kochen mit wäßr.-alkoh. Kali (MORO, *G.* **26** I, 92). — Schmilzt noch nicht bei 286°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Bei der Reduktion der Säure in alkal. Lösung mit Natriumamalgam entsteht eine Naphthalin-tetrahydrid-dicarbonsäure-(1.5) (S. 908). Bei mehrstündigem Erhitzen mit krystallinischer rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 190—200° entsteht Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1586). Bei der Destillation des Ammoniumsalzes oder beim Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr bei 230° entstehen das Dinitril der Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) und eine Säure $C_{22}H_{15}O_4N$ (?). — $(NH_4)_2C_{12}H_6O_4$. Prismen. — $Ag_2C_{12}H_6O_4$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $CaC_{12}H_6O_4 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $BaC_{12}H_6O_4 + 3^1/_2 H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure und Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (M., *G.* **26** I, 96). — Hellbraune Blättchen (aus Methylalkohol). F: 114—115° (korr.).

Diäthylester $C_{16}H_{16}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes der Säure mit Äthyljodid und Alkohol auf dem Wasserbade (M., *G.* **26** I, 97). — Nadeln. F: 123—124° (korr.).

Diphenylester $C_{24}H_{16}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Dichlorids mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbade (M., *G.* **26** I, 99). — Krystalle (aus Benzol). F: 198—199° (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol.

Dichlorid $C_{12}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_6(COCl)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Säure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr (M., *G.* **26** I, 98). — Nadeln (aus Chloroform). F: 155—156° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Äther.

Diamid $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_6(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Dichlorids mit überschüssigem Ammoniumcarbonat (M., *G.* **26** I, 105). — Amorph. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Dinitril, 1.5-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Säure durch Erhitzen auf 230° im geschlossenen Rohr (M., *G.* **26** I, 100). Eine weitere Bildung s. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 266—267° (korr.). Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, löslich in CS_2 und Ligroin.

x.x-Dinitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.5), durch Nitrieren der Naphthalindicarbonsäure erhalten, $C_{12}H_6O_8N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(CO_2H)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen der Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) in kochende rauchende Salpetersäure (M., *G.* **26** I, 107). — Krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $CaC_{12}H_4O_8N_2 + 4^1/_2 H_2O$. Dunkelgelbe Prismen.

Dimethylester $C_{14}H_{10}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure (M., *G.* **26** I, 108). — Braune Prismen (aus Methylalkohol). F: 210—215° (Zers.).

Diäthylester $C_{16}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure und Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff (M., *G.* **26** I, 108). — Tafeln (aus Alkohol). Beginnt bei 160° unter Zersetzung zu schmelzen.

x.x-Dinitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.5), durch Nitrieren des Naphthalindicarbonsäurediamids erhalten, $C_{12}H_6O_8N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen des Diamids der Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) in kochende rauchende Salpetersäure (M., *G.* **26** I, 110). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und ziemlich in Benzol. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

Diäthylester $C_{16}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure und Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff (M., *G.* **26** I, 110). — Krystalle (aus Alkohol). F: 253—254° (korr.) (Zers.).

x.x.x-Trinitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) $C_{12}H_5O_{10}N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) mit 15 g rauchender Salpetersäure und 23 g krystallinischer rauchender Schwefelsäure (M., *G.* **26** I, 105). — Krystallisiert schwer. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Eisessig, löslich in Benzol, Chloroform und heißem Wasser. — $BaC_{12}H_3O_{10}N_3 + 2 H_2O$. Gelbbraune Nadeln (aus Wasser).

Diäthylester $C_{16}H_{13}O_{10}N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure und Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff (M., *G.* **26** I, 106). — Warzen (aus Alkohol). F: 152—153° (korr.).

5. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Naphthalsäure*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Aus 8-Amino-naphthoesäure-(1) durch Austausch von NH_2 gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren und nachfolgende Verseifung der entstandenen 8-Cyan-naphthoesäure-(1) mit Kalilauge (BAMBERGER, PHILIP, *B.* **20**, 243). Das Anhydrid entsteht durch Oxydation von Acenaphthen (Bd. V, S. 586) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure und Sublimation des Reaktionsproduktes (BEHR, VAN DORP, *B.* **6**, 60; *A.* **172**, 266; TERRISSE, *A.* **227**, 135); durch Erwärmen des Anhydrids mit Kalilauge und Fällen der Lösung mit Säure erhält man die freie Naphthalsäure (BEHR, v. D., *B.* **6**, 60; *A.* **172**, 266). Das Anhydrid entsteht ferner bei der Oxydation von Acenaphthen mit Kaliumdichromat oder Natriumdichromat und Eisessig, neben Acenaphthenchinon (Bd. VII, S. 744), Biacenaphthylidendion (Bd. VII, S. 843) und geringen Mengen Acenaphthylen (Bd. V, S. 625) (GRAEBE, VEILLON, *B.* **20**, 659; GR., GFELLER, *B.* **25**, 653; *A.* **276**, 1). Auch bei der Oxydation von Acenaphthenchinon (GR., GF., *A.* **276**, 11) oder von Biacenaphthylidendion (GR., GF., *A.* **276**, 19) mit

Eisessig und Natriumdichromat oder Kaliumdichromat wird Naphthalsäureanhydrid gebildet. Naphthalsäure entsteht bei der Oxydation von Pyrenketon (Bd. VII, S. 471) mit Permanganat (BA., PH., *A.* **240**, 180). Aus peri-Naphthaldehydsäure (Syst. No. 1298) durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (GR., GFELLER, *A.* **276**, 15) oder durch bloßes Kochen der stark alkal. Lösung (ZINK, *M.* **22**, 987). — *Darst.* Man versetzt eine auf höchstens 85° gehaltene Lösung von 25 g Acenaphthen in 300 ccm Eisessig allmählich mit 170—175 g grob gepulvertem $Na_2Cr_2O_7$ und erhitzt dann 2 Stdn. bis zum Sieden; man gießt in warmes Wasser und löst das gefällte Anhydrid in 400 ccm 10%iger Natriumcarbonatlösung (GR., GF., *B.* **25**, 653; *A.* **276**, 6). — Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, leicht in schwach erwärmtem Alkohol (BEHR, v. D., *A.* **172**, 267). Molekulare Verbrennungswärme: 1245,2 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 227). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu 2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1370) oxydiert (GR., BOSSEL, *B.* **26**, 1797; *A.* **290**, 206); nebenbei entsteht 2-Carboxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1336) (GR., BO., *B.* **26**, 1798). Wird von Natriumamalgam in Dihydronaphthalsäure (S. 914) umgewandelt (ANSELM, *B.* **22**, 859). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Naphthalin (BEHR, v. D., *B.* **6**, 61; *A.* **172**, 274). Geht bei 140—150° (BEHR, v. D., *B.* **6**, 61; *A.* **172**, 266), bei 180° (JAUBERT, *B.* **28**, 360; *G.* **25** I, 245) in das Anhydrid über; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Lösen in heißer Salpetersäure (D: 1,4) (GR., GF., *B.* **25**, 653) sowie beim Kochen mit Alkohol (BEHR, v. D., *A.* **172**, 267). Beim Kochen der wäßr. ammoniakalischen Lösung scheidet sich zunächst auch das Anhydrid aus; daneben entsteht dann ein stickstoffhaltiger bei 245° schmelzender, krystallisierter Körper und endlich Naphthalimid (Syst. No. 3224) (BEHR, v. D., *A.* **172**, 269).

Salze: BEHR, v. D., *A.* **172**, 268. $(NH_4)_2C_{12}H_6O_4 + C_2H_6O$. *B.* Beim Vermischen einer alkoh. Lösung der Säure mit alkoh. Ammoniak. Blättchen. — $Na_2C_{12}H_6O_4$ (im Vakuum getrocknet). *B.* Durch Fällen einer Lösung der Säure in Natronlauge mit Alkohol. Pulver. — $K_2C_{12}H_6O_4 + C_2H_6O$. *B.* Durch Fällen einer Lösung der Säure in Kalilauge mit Alkohol. Blättchen. — $CaC_{12}H_6O_4 + H_2O$. Krystalle. — $BaC_{12}H_6O_4 + H_2O$. Blätter. — $Al_2(C_{12}H_6O_4)_3 + H_2O$. Flockiger Niederschlag. Wird beim Kochen krystallinisch.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (BEHR, VAN DORP, *A.* **172**, 273). Aus der Säure, gelöst in 3 Mol.-Gew. Natronlauge, mit 3 Mol.-Gew. Dimethylsulfat (GRAEBE, *A.* **340**, 247). — Prismen. F: 102—103° (B., v. D.; G.).

Diäthylester $C_{16}H_{16}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$[1]. Gelbliche Krystalle. Monoklin prismatisch (RANFALDI, *R. A. L.* [5] **15** I, 722; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 411, 422). F: 58—60° (R.).

x.x.x-Trichlor-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), x.x.x-Trichlor-naphthalsäure $C_{12}H_5O_4Cl_3 = C_{10}H_3Cl_3(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2482) entsteht in geringerer Menge neben x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalsäure-anhydrid als Hauptprodukt bei der Einw. eines trocknen Chlorstromes auf eine in der Kälte bereitete Lösung von 20 g Naphthalsäureanhydrid in einem Gemisch von 50 g rauchender mit 50 g konz. Schwefelsäure in Gegenwart von 2 g gepulvertem Jod; man erwärmt die Lösung etwa 7 Stdn. auf 50—70°, dann 5 Stdn. auf schließlich 180—200° (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 80). Ferner bildet sich das Anhydrid bei 24-stdg. Durchleiten eines trocknen Chlorstromes durch eine Lösung von 13 g Naphthalsäureanhydrid in einem auf 150—200° erhitzten Gemisch von 30 g rauchender mit 50 g konz. Schwefelsäure (F., B., *G.* **32** II, 80 Anm.). Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in der Wärme geht das Anhydrid der Trichlornaphthalsäure in Lösung, während der größte Teil des Anhydrids der Tetrachlornaphthalsäure ungelöst bleibt (F., B.). Die freie Trichlornaphthalsäure erhält man durch Lösen des Anhydrids in konz. Kalilauge und nachfolgende Zersetzung des Kaliumsalzes durch Salzsäure (F., B., *G.* **32** II, 82). — Flocken.

x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalsäure $C_{12}H_4O_4Cl_4 = C_{10}H_2Cl_4(CO_2H)_2$. *B.* des Anhydrids s. bei x.x.x-Trichlor-naphthalindicarbonsäure-(1.8). Man erhält die freie Säure durch Lösen des Anhydrids in verd. Kalilauge und nachfolgendes Ausfällen mit Salzsäure (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 81). — Flocken.

2.3.4.5.6.7-Hexachlor-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Hexachlornaphthalsäure $C_{12}H_2O_4Cl_6 = C_{10}Cl_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2482) wird erhalten durch 4—5-stündiges Erhitzen von 10 g Naphthalsäureanhydrid mit 150 g $SbCl_5$ auf ca. 180°, darauffolgendes Durchleiten von Chlor und schließliches Eingießen in mit HCl angesäuertes Wasser; aus der Lösung des Anhydrids in Alkali erhält man durch Ausfällen mit Mineralsäure die freie Säure (FRANCESCONI, RECCHI, *R. A. L.* [5] **10** II, 88). — Weiße Flocken, die beim Kochen mit Alkohol sofort das Anhydrid zurückbilden.

---

[1]) Diese Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von ERRERA (*G.* **41** I, 190) ausführlicher beschrieben worden.

4-Brom-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Brom-naphthalsäure $C_{12}H_7O_4Br = C_{10}H_5Br(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid entsteht bei der Oxydation von 5-Brom-acenaphthen (Bd. V, S. 587) mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (BLUMENTHAL, *B.* **7**, 1095; vgl. DZIEWOŃSKI, *B.* **36**, 3770) oder besser mit Natriumdichromat und Eisessig (GRAEBE, GUINSBOURG, *A.* **327**, 86). Das Anhydrid entsteht ferner bei der Oxydation von Brom-dinaphthylenthiophen $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}C—C\\ \| \quad \| \\ C\cdot S\cdot C\end{smallmatrix}\rangle C_{10}H_5Br$ (Syst. No. 2377) oder Dibromdinaphthylen-thiophen $C_{10}H_5Br\langle\begin{smallmatrix}C—C\\ \| \quad \| \\ C\cdot S\cdot C\end{smallmatrix}\rangle C_{10}H_5Br$ mit Chromsäure in Eisessig (D.). Durch 2—3-stdg. Erhitzen einer Lösung von 20 g Naphthalsäureanhydrid in einem Gemisch von 70 g rauchender mit 70 g konz. Schwefelsäure zunächst auf 65—70° unter allmählicher Zugabe von 60 g Brom und darauffolgende Erhöhung der Temperatur auf 200° während etwa 7 Stdn. (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 86). Aus der Lösung des Anhydrids in Alkalien wird die freie Säure durch Salzsäure ausgefällt (F., B.). — Flockiger Niederschlag. Geht leicht in das Anhydrid über (GR., GU.).

x-Jod-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), x-Jod-naphthalsäure $C_{12}H_7O_4I = C_{10}H_5I(CO_2H)_2$. *B.* Neben dem Anhydrid der x.x.x-Trijod-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8) bei der Einw. von Jod (80—85 g) auf Naphthalsäureanhydrid (21 g) in rauchender Schwefelsäure (120 g); man erhitzt 5—9 Stdn. bis auf 200° und gießt das Reaktionsgemisch in eine wäßr. Lösung von SO_2; die Jodnaphthalsäure geht in Lösung (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 89). — F: ca. 217°. Löslich in den üblichen organischen Solvenzien. Wurde nicht ganz rein erhalten.

x.x.x-Trijod-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), x.x.x-Trijod-naphthalsäure $C_{12}H_5O_4I_3 = C_{10}H_3I_3(CO_2H)_2$. *B.* des Anhydrids s. bei x-Jod-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8); man erhält die Säure in Form ihres Kaliumsalzes beim Lösen des Anhydrids in warmer Kalilauge (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 91). — Weißer flockiger Niederschlag. — Geht beim Erhitzen, auch in Gegenwart von Wasser, unter Gelbfärbung in das Anhydrid über. — $Ag_2C_{12}H_3O_4I_3$. Rötlichweißer Niederschlag.

3-Nitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 3-Nitro-naphthalsäure $C_{12}H_7O_6N = O_2N\cdot C_{10}H_5(CO_2H)_2$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Nitrieren von Naphthalsäureanhydrid mit Salpeterschwefelsäure (ANSELM, ZUCKMAYER, *B.* **32**, 3284; GRAEBE, BRIONES, *A.* **327**, 84) oder besser bei kurzem Erhitzen einer Lösung von Naphthalsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_3$ (G., B.). — Ist nur als Anhydrid (Syst. No. 2482) beschrieben.

4-Nitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Nitro-naphthalsäure $C_{12}H_7O_6N = O_2N\cdot C_{10}H_5(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben „Nitro-γ-naphthochinon" (Bd. V, S. 587) in geringer Menge, wenn man 30 g Acenaphthen (Bd. V, S. 586) mit 600 ccm Salpetersäure (D: 1,2) 3 Stdn. kocht, das Reaktionsprodukt mit Natronlauge auszieht und die Lösung mit Salzsäure fällt (QUINCKE, *B.* **21**, 1460). Bildet sich ferner neben „Nitro-γ-naphthochinon" durch Kochen von 5-Nitro-acetnaphthen (Bd. V, S. 588) mit Salpetersäure (D: 1,2) und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (Q.). Man übergießt 1 Tl. 5-Nitro-acenaphthen mit 12 Tln. Eisessig, trägt 7 Tle. Natriumdichromat ein und erwärmt 5 Stdn. auf dem Wasserbade; man fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit Sodalösung (GRAEBE, BRIONES, *A.* **327**, 82). — Gelbe Nadeln. Geht beim Erwärmen leicht in das Anhydrid über (G., B.). Zersetzt sich bei 140—150° (Q.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (Q.). — Die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung führt zu 4-Amino-naphthalsäure (G., B.). Bei wiederholtem Eindampfen mit Ammoniak entsteht das Imid der 4-Nitronaphthalsäure (G., B.). — $(NH_4)_2C_{12}H_5O_6N + H_2O$. Gelbe Nadeln (Q.). — $CaC_{12}H_5O_6N + H_2O$. Gelbe Blättchen (Q.).

Diäthylester $C_{16}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_{10}H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitronaphthalsäure in üblicher Weise (GRAEBE, BRIONES, *A.* **327**, 82). — Hellgelb. F: 86°.

x.x-Dinitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), x.x-Dinitro-naphthalsäure $C_{12}H_6O_8N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4(CO_2H)_2$[1]. *B.* Bei der Einw. von 250 g rauchender Salpetersäure (D: 1,5), auf eine kalte Lösung von 15 g Naphthalsäureanhydrid in 300 g Schwefelsäure (D: 1,8). Man läßt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur 2 Stdn. stehen, gießt dann in kaltes Wasser und krystallisiert mehrmals aus siedendem Wasser um (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 94). — Blättchen (aus Wasser). Verliert beim Erwärmen auf 150° nicht an Gewicht. Zeigt den Schmelzpunkt 208—210° [unter vorhergehendem Übergang in das Anhydrid?

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von MIHĂILESCU, STEOPOE, *C.* **1924** I, 419.

(Redaktion dieses Handbuches)]. Leicht löslich in warmer Essigsäure, Alkohol, Essigester, unlöslich in Äther und Benzol. Löst sich schon in der Kälte in Ammoniak und Sodalösung. Zeigt, in konz. Schwefelsäure gelöst, keine Fluorescenz.

6. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Dinitril (s. u.) entsteht bei der Destillation des Kalium- oder Natriumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) mit KCN; man verseift durch Kochen mit amylalkoholischem Kali (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 604). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt oberhalb 300° (Zers.). Fast unlöslich in siedendem Benzol, Toluol oder Eisessig. — Wird durch Chromsäuregemisch kaum angegriffen. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Naphthalin. — $K_2C_{12}H_6O_4 + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_{12}H_6O_4$. Amorphes unlösliches Pulver. — $CaC_{12}H_6O_4 + 3^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Nahezu unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (durch Erhitzen der Säure mit PCl_5 erhalten) und Methylalkohol (KAUFLER, THIEN, *B.* **40**, 3258). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 191°. Leicht löslich in heißem Äther, Methylalkohol, Toluol, Chloroform, löslich in heißem Ligroin, schwer löslich in heißem Petroläther. — Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali: K., TH.

Diamid $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_6(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (durch Erhitzen der Säure mit PCl_5 erhalten) und kaltem konz. Ammoniak (K., TH., *B.* **40**, 3261). — Krystallinisches Pulver (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 320°. Unlöslich in Amylalkohol.

Mononitril, 6-Cyan-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_7O_2N = NC \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Dinitril durch 7-stdg. Kochen mit 1 Äquivalent KOH in Amylalkohol (K., TH., *B.* **40**, 3260). — Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. In allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Mononitril der Naphthalin-dicarbonsäure-(2.7) (s. u.).

Dinitril, 2.6-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. *B.* s. im Artikel Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6). — Nadeln (aus Eisessig). F: 296—297° (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 605). Sublimiert leicht (E., M.). Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol (E., M.). Geschwindigkeit der Verseifung durch amylalkoholisches Kali: KAUFLER, THIEN, *B.* **40**, 3257.

7. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(2.7)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Das Dinitril (s. u.) entsteht bei der Destillation des Kalium- oder Natriumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) mit KCN; man verseift durch Kochen mit amylalkoholischem Kali (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 604). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in siedendem Benzol, Toluol und Eisessig, etwas mehr in siedendem Alkohol. — Wird durch Chromsäuregemisch kaum angegriffen. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Naphthalin. — $Ag_2C_{12}H_6O_4$. Amorphes, unlösliches Pulver. — $CaC_{12}H_6O_4 + 4 H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (durch Erhitzen der Säure mit PCl_5 erhalten) und Methylalkohol (KAUFLER, THIEN, *B.* **40**, 3258). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 135—136°. Sehr leicht löslich in heißem Methylalkohol, Toluol, Chloroform, leicht in heißem Äther und Ligroin, schwer in heißem Petroläther. Geschwindigkeit der Verseifung durch methylalkoholisches Kali: K., TH.

Diamid $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_6(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (durch Erhitzen der Säure mit PCl_5 erhalten) und kaltem konz. Ammoniak (K., TH., *B.* **40**, 3261). — Krystallinisches Pulver (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 320°. Unlöslich in Amylalkohol.

Mononitril, 7-Cyan-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_7O_2N = NC \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Dinitril durch 7-stdg. Kochen mit 1 Äquivalent KOH in Amylalkohol (K., TH., *B.* **40**, 3260). — Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung.

Dinitril, 2.7-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. *B.* s. im Artikel Naphthalin-dicarbonsäure-(2.7). — Nadeln (aus Eisessig). F: 267—268° (EBERT, MERZ, *B.* **9**, 605). Sublimiert leicht (E., M.). Ziemlich löslich in siedendem Alkohol (E., M.). Geschwindigkeit der Verseifung durch amylalkoholisches Kali: KAUFLER, *Ph. Ch.* **55**, 506; K., THIEN, *B.* **40**, 3257.

8. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(x.x)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6—7-tägigem Erhitzen der aus Narceinsäure (Syst. No. 2937) durch Erhitzen auf 180—200° entstehenden Dioxynaphthalindicarbonsäure (Syst. No. 1166) mit konz. Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor (CLAUS, MEIXNER, *J. pr.* [2] **37**, 8). — F: 250—253°. Unlöslich in Äther und kochendem Wasser, löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Naphthalin. — $PbC_{12}H_6O_4$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

2. Benzofulven-ω-carbonsäure-1-essigsäure, [1-Carboxymethyl-inden-(1)-yliden-(3)]-essigsäure[1]**, [3-Carboxymethylen-inden-(1)-yl-(1)]-essigsäure**[1] $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C:CH\cdot CO_2H\\ >CH\\ C\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Aus Inden-essigsäure-(1 oder 3)-glykolsäure-(3 oder 1)-dimethylester (Syst. No. 1146) in wenig Methylalkohol mit 25%igem alkoh. oder wäßr. Kali (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 285). — Hellgelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen dunkel färben. Schmilzt gegen 240—250° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwerer in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol und Wasser, unlöslich in Ligroin.

3. Dicarbonsäure $C_{14}H_{12}O_4 = C_{12}H_{10}(CO_2H)_2$.
Tribromderivat $C_{14}H_9O_4Br_3$ (?) s. S. 924.

8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. *Diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), Diphensäure* $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. Diese Bezifferung gilt auch für die von „Diphensäure" abgeleiteten Namen. — *B.* Beim längeren Erwärmen von Phenanthren mit Chromsäuregemisch, neben Phenanthrenchinon (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* **166**, 365; ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* **196**, 38). Entsteht aus Phenanthrenchinon: durch Kochen mit Chromsäuregemisch (F., OSTERM.), durch Kochen mit verd. $KMnO_4$-Lösung (AN., JAPP, *B.* **11**, 212), durch Erwärmen mit H_2O_2 in Essigsäure (HOLLEMAN, *R.* **23**, 171), beim Kochen mit methylalkoholischem Kali (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 443); ferner, neben wenig [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure (R. MEY., SP.), bei 6- bis 8-tägigem Kochen mit starkem äthylalkoholischem Kali (AN., SCHU., *A.* **196**, 50; R. MEY., SP.). Durch Einw. von Natriumamalgam auf 4.4'-Dijod-diphensäure, suspendiert in verd. Essigsäure (SCHULTZ, *A.* **196**, 23). Aus diazotierter Anthranilsäure beim Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 138). — *Darst.* Man löst Phenanthrenchinon in konz. Schwefelsäure, gießt die Lösung in wäßr. $K_2Cr_2O_7$-Lösung und kocht die Flüssigkeit 4 Stdn. (GÖTZ, *M.* **23**, 27). Man trägt 50 g Phenanthrenchinon in feuchtem, fein verteilten Zustand (erhalten durch Auflösen in $NaHSO_3$-Lösung und Fällen mit Soda) in ein Gemisch von 200 g $K_2Cr_2O_7$, 300 g H_2SO_4 und 500 g Wasser ein und erhitzt einige Zeit bis nahe zum Siedepunkte; die gebildete Säure wird dem Niederschlage durch Soda entzogen und dann aus der Sodalösung durch HCl gefällt (FITTIG, SCHMITZ, *A.* **193**, 116; GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 263 Anm.). — Blättchen (aus heißem Wasser); bei langsamer Abkühlung werden monoklin-prismatische (BODEWIG, HOWE, *J.* **1879**, 727; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 25) Säulen erhalten. F: 228—229° (SCHULTZ, *A.* **203**, 97; V., F. MEY.). Diphensäure sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln (F., OSTERM.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser (V., F. MEY.; F., OSTERM.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 359. — Beim Kochen mit Chromsäuregemisch wird Diphensäure zu CO_2 und Wasser oxydiert; wird dagegen beim Kochen mit Salpetersäure oder saurer oder alkal. $KMnO_4$-Lösung nicht angegriffen (FITTIG, HUMMEL, *A.* **193**, 129, 130). Bei der Elektroreduktion der in alkoh. Schwefelsäure gelösten Diphensäure an einer Bleikathode entsteht Hydrophenanthrenchinon (Bd. VI, S. 1035) (METTLER, *B.* **39**, 2940). Einw. von Brom auf Diphensäure: CLAUS, ERLER, *B.* **19**, 3149; GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 817. Beim Erhitzen mit 20 Tln. $SbCl_5$ auf 160—360° entstehen Perchlorbenzol und Perchlordiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* **16**, 2872). Diphensäure wird durch kaltes Acetylchlorid in das Anhydrid (Syst. No. 2483) übergeführt (ANSCHÜTZ, *B.* **10**, 326); ebenso durch Essigsäureanhydrid bei 120—150° (AN., *B.* **10**, 1884). Diphensäureanhydrid entsteht ferner beim Erhitzen von Diphensäure mit PCl_3 oder $SnCl_4$ (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 260, 261). Beim Erhitzen mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 120—130° entsteht Diphensäureanhydrid, daneben wenig Fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1300); beim Erhitzen mit überschüssigem $POCl_3$ allein bis zu dessen Siedepunkt erhält man Fluorenon-carbonsäure-(4)-chlorid (GR., AU., *A.* **247**, 261). Diphensäure geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 150° in Fluorenon-carbonsäure-(4) über, ebenso beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte; ferner beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ (GR., AU., *A.* **247**, 261, 275). Bei der

[1]) Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515.

Destillation von Diphensäure mit gebranntem Kalk entstehen Fluorenon (Bd. VII, S. 465) und Pseudodiphenylenketon (Syst. No. 2371)[1]) (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* **166**, 372; F., SCHMITZ, *A.* **193**, 117; KERP, *B.* **29**, 228). Beim Glühen mit gelöschtem Kalk oder mit Natronkalk tritt fast glatte Spaltung in CO_2 und Diphenyl ein (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* **196**, 48). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Diphensäure im Druckrohr auf 250° bis 260° entsteht Diphensäureimid $\begin{array}{l}C_6H_4-CO\\ C_6H_4-CO\end{array}\!\!>NH$ (Syst. No. 3225) (WEGERHOFF, *A.* **252**, 22). Dieses entsteht auch, neben Essigsäure, aus Diphensäure und Acetonitril bei 225—240° (MATHEWS, *Am. Soc.* **20**, 659).

Salze: FITTIG, OSTERMAYER, *A.* **166**, 370. $Ag_2C_{14}H_8O_4$. Voluminöser Niederschlag. Löslich in viel heißem Wasser. — $MgC_{14}H_8O_4 + 4H_2O$. Blätterige Krystalle. — $CaC_{14}H_8O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Undeutliche Krystalle. — $BaC_{14}H_8O_4 + 4 H_2O$. Krystalle. Rhombisch bipyramidal (ARZRUNI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 26). In Wasser leicht löslich, aber schwerer als das Calciumsalz.

Monomethylester $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C.C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Aufkochen von Diphensäureanhydrid mit Methylalkohol (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 267). — Tafeln (aus verd. Methylalkohol). F: 110°. Destillierbar. Leicht löslich in Alkohol und in kalten Alkalien.

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln der Diphensäure mit Methylalkohol und HCl (SCHULTZ, *A.* **203**, 98). Beim Erhitzen von 2-Jodbenzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 250—260° (ULLMANN, G. M. MEYER, *A.* **332**, 70). Aus diazotiertem Anthranilsäuremethylester durch Einw. ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 140). — Tafeln oder Prismen (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (CALDERON, *J.* **1881**, 842; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 27). F: 73—74° (V., F. M.), 73,5° (SCH.). Kp_{14}: 204—206° (V., F. M.). Unzersetzt flüchtig (SCH.).

Monoäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diphensäureanhydrids mit Alkohol (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 267). — F: 88°. Destilliert unzersetzt.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln der Diphensäure mit Alkohol und HCl (HUMMEL, *A.* **193**, 128). — Würfel. F: 42°.

Dichlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 180° (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 268). — Krystalle (aus Benzol). F: 93—94°. Destillierbar. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig. — Wird von Zink und Salzsäure zu Hydrophenanthrenchinon (Bd. VI, S. 1035) reduziert.

Monoamid, Diphenamidsäure $C_{14}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diphensäureimid (Syst. No. 3225) beim Aufkochen mit Kalilauge (WEGERHOFF, *A.* **252**, 19). Bei $^1/_4$—$^1/_2$-stdg. Kochen des Diphensäureanhydrides (Syst. No. 2483) mit wäßr. Ammoniak (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 269). — Tafeln (aus Alkohol). F: 193° (G., A.), 190° bis 191° (W.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (W.). — Zerfällt in der Hitze in das Imid und Wasser (G., A.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid $\begin{array}{l}C_6H_4\\ C_6H_3-CO-NH_2\end{array}\!\!>CO$ (W.). Liefert mit einer alkal. Lösung von NaOBr Phenanthridon $\begin{array}{l}C_6H_4 \cdot CO\\ C_6H_4 \cdot NH\end{array}$ (Syst. No. 3117) (G., WANDER, *A.* **276**, 248).

Diamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit alkoh. Ammoniak (WEGERHOFF, *A.* **252**, 23). Auch aus Diphensäureimid und konz. Ammoniak (W.; GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 272). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 212° (W.). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser (W.). Unlöslich in kalter Natronlauge (G., *A.* **247**, 273). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in NH_3 und das Imid (G., AU.).

Mononitril, 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2') $C_{14}H_9O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenanthrenchinonmonoxim in Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4311). — Prismen (aus Benzol). F: 170—172°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, in Alkalien und Ammoniak. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge die Diphensäure.

Methylester-nitril, 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-methylester $C_{15}H_{11}O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2') durch Esterifizierung (W., P., *B.* **37**, 4311). — Quadratische Doppelpyramiden (aus Eisessig). F: 79—80°.

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Abhandlung von PUMMERER, *B.* **45**, 294.

4-Chlor-diphensäure $C_{14}H_9O_4Cl = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des 2-Chlor-phenanthrenchinons mit $K_2Cr_2O_7$ in siedender verd. Schwefelsäure (J. SCHMIDT, SCHALL, *B.* **39**, 3894). Man diazotiert 4-Amino-diphensäure in HCl-Lösung und gibt die Diazoniumsalzlösung zu einer Lösung von CuCl in konz. Salzsäure (J. SCHMIDT, SCHALL, *B.* **39**, 3895). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 237°. Sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, Alkohol, Methylalkohol und CS_2.

4-Brom-diphensäure $C_{14}H_9O_4Br = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 2-Brom-phenanthrenchinon mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3566). — Weiße Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 238—239°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_{14}H_7O_4Br$. Nadeln.

5-Brom-diphensäure $C_{14}H_9O_4Br = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-phenanthrenchinon mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (J. SCHMIDT, LADNER, *B.* **37**, 3571). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 257° (Zers.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in H_2SO_4 entsteht 4-Brom-benzoesäure.

x-Brom-diphensäure $C_{14}H_9O_4Br = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphensäure und Brom bei 200°, neben Dibromdiphensäure (CLAUS, ERLER, *B.* **19**, 3149) und δ-Dibromfluorenon (Bd. VII, S. 469) (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 817). — Kleine nadelförmige Prismen (aus Eisessig). F: 235—236° (CL., E.). Fast unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 (CL., E.). — Zerfällt beim Glühen mit Kalkhydrat in CO_2 und x-Brom-fluorenon vom Schmelzpunkt 122° (Bd. VII, S. 468) (CL., E.). — $Na_2C_{14}H_7O_4Br$. Amorph. Ungemein löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (CL., E.). — $CuC_{14}H_7O_4Br$. Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2C_{14}H_7O_4Br$. Pulveriger Niederschlag (CL., E.). — $BaC_{14}H_7O_4Br + 3H_2O$. Nadeln (CL., E.). Viel leichter löslich als das Bariumsalz der 4.4'-Dibrom-diphensäure (G., SCH.).

Verbindung von x-Brom-diphensäure mit Brom (?) $C_{14}H_9O_4Br_3$ (?). *B.* Bei 8-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Diphensäure mit 2 Mol.-Gew. Brom auf 100°, neben x-Brom-diphensäure (CLAUS, ERLER, *B.* **19**, 3149, 3152). Wird nur in sehr geringer Menge erhalten, wenn man fertig gebildete x-Brom-diphensäure mit Brom erhitzt (CL., E.). — Farblose Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 256°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien; die Lösungen zersetzen sich rasch beim Erwärmen unter Bildung von Dibromdiphensäure. Diese Säure entsteht auch beim Erhitzen der Verbindung $C_{14}H_9O_4Br_3$ (?) für sich im Rohr auf 200°. — $Na_2C_{14}H_7O_4Br_3$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

x-Brom-diphensäure-diäthylester $C_{18}H_{17}O_4Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus x-Brom-diphensäure und absol. Alkohol unter Einleiten von HCl (CL., E.). — Erstarrt sehr langsam krystallinisch. F: 65°.

4.4'-Dibrom-diphensäure $C_{14}H_8O_4Br_2 = HO_2C\cdot C_6H_3Br\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon mit $Kr_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3569). Aus diazotierter 4.4'-Diamino-diphensäure und heißer salzsaurer CuBr-Lösung (J. SCH., J., *B.* **37**, 3569). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 277—278°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol, sehr wenig in Wasser. — Silbersalz. Weiße, in heißem Wasser sehr wenig lösliche Kryställchen.

Eine Dibromdiphensäure, die wesentlich aus dem 4.4'-Dibrom-Derivat bestehen muß, entsteht nach CLAUS, ERLER (*B.* **19**, 3149) und GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER (*M.* **16**, 817) neben anderen Produkten beim Erhitzen von Diphensäure mit Brom auf 200°. — Glänzende kleine Nadeln (aus Eisessig). F: 245° (C., E.), 245—246° (G., SCH.). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Aceton, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig (C., E.). — Bei der Destillation mit Kalk entsteht 2.7-Dibrom-fluorenon (G., SCH.), daneben vielleicht ein isomeres, bei 133° schmelzendes Dibromfluorenon (C., E.; G., SCH.). — $Ag_2C_{14}H_6O_4Br_2$. Weißer Niederschlag (C., E.). — $CaC_{14}H_6O_4Br_2 + 3H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (C., E.). — Bariumsalz. Krystallinisch. In Wasser schwerer löslich als das x-brom-diphensaure Barium (G., SCH.). — $PbC_{14}H_6O_4Br_2$. Mikrokrystallinisch. Schwer löslich in heißem Wasser (C., E.).

Diäthylester $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3Br\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Lösen der (durch Bromieren von Diphensäure dargestellten) Dibromdiphensäure in Alkohol und Einleiten von HCl (CLAUS, ERLER, *B.* **19**, 3153). — F: 105—106°.

4.4'-Dijod-diphensäure $C_{14}H_8O_4I_2 = HO_2C\cdot C_6H_3I\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von salzsaurer 4.4'-Diamino-diphensäure (Syst. No. 1908) mit salpetriger Säure und Kochen des erhaltenen Diazoniumchlorids in wäßriger Lösung mit HI (SCHULTZ, *A.* **196**, 22). — Flocken. F: 262°. Sehr schwach löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton

und Äther. — Die Salze sind amorph. Das unlösliche Silbersalz bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf.

4-Nitro-diphensäure $C_{14}H_9O_6N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Nitro-phenanthrenchinon mit Chromsäuregemisch (STRASBURGER, *B.* **16**, 2347; J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **36**, 3733). — Prismatische, scharf zugespitzte Nadeln (aus Wasser) (STR.). Blättchen (SCHM., AU.). F: 217° (STR.), 214—216° (SCHM., AU.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, weniger leicht in heißem Wasser und Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser (SCHM., AU.; STR.).

Mononitril, 4-Nitro-2 oder 2'-cyan-diphenyl-carbonsäure-(2' oder 2) $C_{14}H_8O_4N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-phenanthrenchinon-monoxim in Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4312). — Prismen (aus Eisessig). F: 194—195°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

Methylester des Mononitrils $C_{15}H_{10}O_4N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus dem Mononitril und Methylalkohol unter Einleiten von HCl (W., P., *B.* **37**, 4313). — Nadeln (aus Eisessig). F: 123—124°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

5-Nitro-diphensäure $C_{14}H_9O_6N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des 3-Nitro-phenanthrenchinons (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **36**, 3734). — Blättchen (aus Wasser). F: 268°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in warmem Wasser und in Benzol, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther.

6-Nitro-diphensäure $C_{14}H_9O_6N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des 4-Nitro phenanthrenchinons durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3737). — Blätterige Krystalle, die bei 248—250° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin.

4.4'-Dinitro-diphensäure, α-Dinitrodiphensäure $C_{14}H_8O_8N_2 = HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 807) durch Oxydation (STRUVE, *B.* **10**, 75), z. B. mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (G. SCHULTZ, *A.* **196**, 26; J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3740). Aus Diphensäure beim Erwärmen mit 4 Tln. rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade (HUMMEL, *A.* **193**, 131), neben β-Dinitrodiphensäure (G. SCH., *A.* **203**, 106). Der Dimethylester entsteht durch Erhitzen von 7 g 6-Brom-3-nitrobenzoesäure methylester mit 3,4 g Kupferpulver auf 180—220°; man verseift den Ester durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasser (ULLMANN, BIELECKI, *B.* **34**, 2182). — Schwach gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus siedendem Wasser). Wird bei 150° bis 160° wasserfrei und wird dabei weiß (H.). Schmilzt wasserfrei bei 248—249° (H.), 253° (G. SCH.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Äther (ST.; H.). — $BaC_{14}H_6O_8N_2 + 6H_2O$. Prismen (aus Wasser) (ST.). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem (H.).

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_8N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diphensäure und Methylalkohol unter Einleiten von HCl (SCHULTZ, *A.* **203**, **111**). Durch 1/2-stdg. Erhitzen von 7 g 6-Brom-3-nitro-benzoesäure-methylester mit 3,4 g Kupferpulver auf 180—220° (ULLMANN, BIELECKI, *B.* **34**, 2182). — Gelbe Prismen (aus Methylalkohol oder aus Toluol). Monoklin prismatisch (SHADWELL, *A.* **203**, 112; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 27). F: 177—178° (SCHU., *A.* **203**, 111), 177° (U., B.). Schwer löslich in Alkohol (SCH.).

Dichlorid $C_{14}H_6O_6N_2Cl_2 = ClOC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot COCl$. *B.* Durch 15 Minuten langes Erhitzen von 4.4'-Dinitro-diphensäure und Phosphorpentachlorid auf ca. 120° unter einem Druck von 20 mm (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3744). — Krystalle (aus Benzol). F: 138°. — Wird beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 260—265° nur wenig angegriffen, bei ca. 290° zersetzt es sich mit diesem explosionsartig.

Mononitril, 4.4'-Dinitro-2-cyan-diphenyl-carbonsäure-(2') $C_{14}H_7O_6N_3 = NC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon-monoxim in Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4313). — Blätter (aus Eisessig). F: 217—218°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Methylester-nitril, 4.4'-Dinitro-2-cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-methylester $C_{15}H_9O_6N_3 = NC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-2-cyan-diphenyl-carbonsäure-(2') durch Esterifizierung (W., P., *B.* **37**, 4314). — Prismen (aus Eisessig). F: 149—150°.

6.6'-Dinitro-diphensäure, β-Dinitrodiphensäure $C_{14}H_8O_8N_2 = HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3745[1]). — *B.* Entsteht

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird diese Säure von CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 671, als 4.6'-Dinitro-diphensäure angesprochen.

neben 4.4'-Dinitro-diphensäure beim Oxydieren von rohem (durch Nitrieren von Phenanthrenchinon gewonnenem) Dinitrophenanthrenchinon und beim Nitrieren von Diphensäure. Das erhaltene Säuregemisch bindet man an Baryt und scheidet dadurch zunächst das schwer lösliche 4.4'-dinitro-diphensaure Barium ab (SCHULTZ, *A.* **203**, 105). Bei der Oxydation des bei 228° schmelzenden Dinitrophenanthrenchinons (Bd. VII, S. 808) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3746). Aus dem gleichen Dinitrophenanthrenchinon durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (15°/₀ Anhydridgehalt) auf dem Wasserbade (SCHM., K., *B.* **36**, 3748). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser) (SCHU.), rechteckige Blätter (aus 50°/₀igem Alkohol) (SCHM., K.). F: 297° (SCHU.), 303° (SCHM., K.). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in warmem, löslich in Essigester, Benzol, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton (SCHM., K.). Schmeckt intensiv bitter (SCHM., K.). Die Salze sind in Wasser viel leichter löslich als jene der 4.4'-Dinitrodiphensäure (SCHU.). — $BaC_{14}H_6O_8N_2 + 4H_2O$. Große blaßgelbe Prismen (aus Wasser) (SCHU.). Triklin pinakoidal (SHADWELL, *Z. Kr.* **5**, 303; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 28).

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_8N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Dinitrodiphensäure und Methylalkohol unter Einleiten von HCl (SCHULTZ, *A.* **203**, 111). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BECKENKAMP, *A.* **203**, 112; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 28). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol.

4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure $C_{14}H_6O_{12}N_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des durch Zusammenschmelzen von 5 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäuremethylester mit 5 g Kupferpulver zwischen 115° und 160° erhaltenen 4.6.4'.6'-Tetranitrodiphensäure-dimethylesters mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure und 5 Tln. Wasser (ULLMANN, *A.* **366**, 89). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: ca. 284° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, sehr wenig in Benzol.

Dimethylester $C_{16}H_{10}O_{12}N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. bei vorstehender Säure. — Fast farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 176°; leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in heißem Benzol, sehr wenig in heißem Wasser (ULLMANN, *A.* **366**, 88).

2. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(2.3')*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Fluorenon-carbonsäure-(1) $C_{14}H_8O_3$ (Syst. No. 1300) mit Ätzkali (FITTIG, GEBHARD, *A.* **193**, 155; FITTIG, LIEPMANN, *A.* **200**, 9). — Kleine Nadeln (aus heißem Wasser). F: 216°; schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol (F., G.). — Zerfällt beim Glühen mit CaO in CO_2, Fluorenon und sehr wenig Diphenyl (F., G.). Wird von Chromsäuregemisch leicht zu Isophthalsäure oxydiert (F., L.). — $Ag_2C_{14}H_8O_4$. Niederschlag. Wenig löslich in siedendem Wasser (F., G.). — $CaC_{14}H_8O_4 + 2H_2O$. Krusten. Das einmal abgeschiedene Salz löst sich nur äußerst schwer wieder in Wasser (F., G.). — $BaC_{14}H_8O_4 + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser; das einmal abgeschiedene Salz löst sich nur langsam wieder auf (F., G.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Vermischen einer Lösung von Diphenyl-dicarbonsäure-(2.3') in Methylalkohol mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure (F., L., *A.* **200**, 10). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (CALDERON, *A.* **200**, 10; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 29). F: 69,5° (F., L.).

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Dicke Flüssigkeit (F., L.).

3. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(2.4')*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus o.p-Ditolyl mit CrO_3 in Eisessig (CARNELLEY, *Soc.* **32**, 657). Das Dinitril entsteht aus 2.4'-Diamino-diphenyl durch Austausch von NH_2 gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren; man verseift das Dinitril durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge (REULAND, *B.* **22**, 3018). — Blättchen (aus Alkohol). F: 251—252° (R.). — $Ag_2C_{14}H_8O_4$. Pulveriger Niederschlag. F: 235—237° (R.).

Dinitril, 2.4'-Dicyan-diphenyl $C_{14}H_8N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 152—153° (R., *B.* **22**, 3018).

x-Brom-diphenyl-dicarbonsäure-(2.4') $C_{14}H_9O_4Br = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von x-Brom-2.4'-dimethyl-diphenyl (Bd. V, S. 609) mit der theoretischen Menge CrO_3 und Eisessig (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* **47**, 591). — F: 208°.

4. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(3.5), 5-Phenyl-isophthalsäure*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 30 g Benzaldehyd mit 50 g Brenztraubensäure und 120 g Ätzbaryt, gelöst in 1 Liter Wasser (DOEBNER, *B.* **22**, 2381; **24**, 1750). — Krystalle (aus heißem Eisessig). Schmilzt oberhalb 310°. Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol. — $CuC_{14}H_8O_4$ (bei 130°). Blaugrüner pulveriger Niederschlag. — $CaC_{14}H_8O_4$ (bei 140°). Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{14}H_8O_4 + 4H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

5. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') durch Diazotieren und Kochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol (GRIESS, *B.* **21**, 983). Der Dimethylester entsteht beim Erhitzen von 3-Jod-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 260°; man verseift ihn durch Kochen mit 70%iger Schwefelsäure (ULLMANN, LÖWENTHAL, *A.* **332**, 72). — Kleine Blättchen (aus Alkohol) (G.). F: 356—357° (U., L.). Destilliert unzersetzt (G.). Unlöslich in Benzol und Ligroin (U., L.), sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und kochendem Wasser, löslich in heißem Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (G.). — $BaC_{14}H_8O_4 + 3^1/_2H_2O$. Warzen. Ziemlich löslich in heißem Wasser; scheidet sich aus kochenden Lösungen mit $1^1/_2H_2O$ in Nädelchen ab (G.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. methylalkoholischer Salzsäure auf Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2577). Beim Erhitzen von 3-Jod-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 260° (ULLMANN, LÖWENTHAL, *A.* **332**, 72). — Regelmäßige Krystalle (aus Äther oder Benzol + Ligroin) (B., v. R.), Blättchen (aus Methylalkohol) (U., L.). F: 100—102° (B., v. R.), 104° (U., L.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, sehr wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser (U., L.).

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Lösen der Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') in absol. Alkohol und Einleiten von HCl bis zur Sättigung (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2577). — F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

4.4'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_8O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Durch 40-stdg. Kochen von 4.4'-Dichlor-3.3'-bis-chlormethyl-diphenyl (Bd. V, S. 610) mit Salpetersäure (D: 1,15) (SCHULTZ, ROHDE, VICARI, *A.* **352**, 127; vgl. STOLLE, *B.* **21**, 1098). Aus 4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') durch Diazotieren und Eintragen der Diazoniumsalzlösung in siedende CuCl-Lösung (SCH., R., V.). — Weiße Nädelchen. F: 323—324°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4.4'-Dichlor-diphenyl.

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_4Cl_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Methylalkohol durch Einleiten von HCl (SCH., R., V., *A.* **352**, 128). — Nadeln. F: 134°.

4.4'-Diazido-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3'), 4.4'-Bis-triazo-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_8O_4N_6 = HO_2C\cdot C_6H_3(N_3)\cdot C_6H_3(N_3)\cdot CO_2H$. *B.* 4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') wird in Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') übergeführt und dieses in eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure eingetragen; zu dem so gebildeten Perbromid gibt man Ammoniak (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2578). — Graugrün. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 165°. Kaum löslich in Benzol und Ligroin.

6. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4')*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert das durch Behandlung von p-Brom-toluol mit Natrium erhaltene flüssige Kohlenwasserstoffgemisch mit Dichromat und Schwefelsäure und behandelt die neben anderen Produkten entstandene Monocarbonsäure (F: 193—194°) weiter mit alkal. Permanganat (WEILER, *B.* **32**, 1063). — Nädelchen (aus Amylalkohol). F: 333,5—334,5°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich in Nitrobenzol und siedendem Amylalkohol. — Liefert bei starker Oxydation Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nädelchen (aus Methylalkohol oder Ligroin). F: 98,5—99,5°; löslich in $CH_3\cdot OH$ und Ligroin (W., *B.* **32**, 1063).

7. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von p.p-Ditolyl mit CrO_3 und Eisessig (DOEBNER, *B.* **9**, 272). Das Dinitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Diphenyl-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 1542) mit Cyankalium; das gebildete Dinitril wird mit konz. Salzsäure auf 180° erhitzt (DOEBNER, *A.* **172**, 116). — *Darst.* p.p-Ditolyl wird mit Dichromat und Schwefelsäure zu 4'-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(4) (S. 677) oxydiert und letztere in alkal. Lösung mittels Permanganats weiter oxydiert (WEILER, *B.* **32**, 1061 Anm.). — Amorphes Pulver. Schmilzt und sublimiert nicht, zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur; unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Diphenyl (DOE.). — Die Salze sind fast sämtlich unlöslich (DOE.). — $Ag_2C_{14}H_8O_4$. Körniger Niederschlag (DOE.). — $CaC_{14}H_8O_4$. Niederschlag unlöslich in siedendem Wasser (DOE.). — $BaC_{14}H_8O_4$. Ähnelt dem Calciumsalz (DOE.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') mit PCl_5 und Methylalkohol (WEILER, *B.* **32**, 1061 Anm.). Beim Erhitzen von 4-Jod-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 220—260° (ULLMANN, MEYER, *A.* **332**, 73). — Irisierende Blätter (aus Methylalkohol). F: 212—213° (W.), 214° (U., M.), 224° (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **40**, 1812). Löslich in 400 Tln. siedendem Methylalkohol (W.). Sehr wenig löslich in Alkohol (U., M.), schwer in kaltem, leichter in heißem Benzol (W.), leicht in Aceton und Chloroform beim Erwärmen (U., M.). — Gibt mit einer äther. Lösung

von Phenylmagnesiumbromid das ω.ω'-Dioxy-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-p.p-ditolyl (Bd. VI, S. 1067) (TSCH.).

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln des Silbersalzes der Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') mit Äthyljodid (DOEBNER, *A.* **172**, 121). — Platte Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Dinitril, 4.4'-Dicyan-diphenyl $C_{14}H_8N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch vorsichtiges Erhitzen des Kaliumsalzes der Diphenyl-disulfonsäure-(4.4') mit Cyankalium im CO_2-Strom (D., *A.* **172**, 116). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). F: 234°. Sublimiert in Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem. — Wird von alkoh. Kali nur sehr langsam verseift; dabei scheidet sich zunächst unlösliches Diamid $C_{12}H_8(CO \cdot NH_2)_2$ ab.

3.3'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_8O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-4.4'-dicyan-diphenyl durch Verseifung mit NaOH (CAIN, *Soc.* **85**, 9). — Nadeln (aus Alkohol). F: 287—288°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther.

Dinitril, 3.3'-Dichlor-4.4'-dicyan-diphenyl $C_{14}H_6N_2Cl_2 = NC \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-diphenyl bei Einw. von CuCN (CAIN, *Soc.* **85**, 9). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. — NaOH verseift zu 3.3'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4').

2.2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_8O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.2'-Dinitro-4'-methyl-diphenyl-carbonsäure-(4) bei der Oxydation von 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyl mittels $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (v. JAKUBOWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **42**, 648). — Krystalle. F: 335—337°. — $BaC_{14}H_6O_8N_2 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_8N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g 4-Brom-3-nitro-benzoesäure-methylester mit 2,5 g Kupferpulver auf 170° bis 185° (ULLMANN, BIELECKI, *B.* **34**, 2183). — Gelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 159° bis 160°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

2.2'.6.6'-Tetranitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester $C_{16}H_{10}O_{12}N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 4,3 g Kupferpulver in eine Lösung von 6 g 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-methylester in Nitrobenzol (U., B., *B.* **34**, 2183). — Nadeln (aus wenig Benzol). F: 173°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

2. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***Diphenylmethan-α.α-dicarbonsäure, Diphenylmalonsäure*** $C_{15}H_{12}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Diphenylcyanessigsäure-äthylester $C_{17}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von Diphenylchloressigsäure-äthylester (S. 674) und $Hg(CN)_2$ auf 120—130° (BICKEL, *B.* **22**, 1537). — Tafeln (aus Alkohol). F: 59°. — Läßt sich nicht in Diphenylmalonsäure überführen, sondern gibt Diphenylessigsäure oder Diphenylessigsäure-amid.

2. ***Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4), 4-Benzyl-isophthalsäure*** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4) (Syst. No. 1344) oder des Lactons der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.4) (Syst. No. 2619) mit Natriumamalgam (ZINCKE, BLATZBECKER, *B.* **9**, 1765). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 242—243°. Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform und Toluol, leicht in Alkohol, Äther und Aceton. — $CaC_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. — $BaC_{15}H_{10}O_4$. Krystallpulver. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Dickes Öl (Z., B., *B.* **9**, 1765).

3. ***Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.5), Benzylterephthalsäure*** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von Benzophenon-dicarbonsäure-(2.5) mit Natriumamalgam (WEBER, *J.* **1878**, 403). — $BaC_{15}H_{10}O_4$. Pulver. Löslich in Wasser und Alkohol.

4. ***Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 7—8-stdg. Erhitzen von 11 g des Lactons der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 2619) mit 5—6 ccm 50%iger Jodwasserstoffsäure und 0,9 g rotem Phosphor

auf 170—180° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 253). Entsteht in kleiner Menge auch aus dem Dilacton der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2′) $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_4 \\ CO-O\ \ O-CO \end{matrix}$ (Syst. No. 1344) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (G., J.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 254.5°. Kaum löslich in Wasser, wenig in Chloroform, sehr reichlich in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen auf 280° erhält man ein Sublimat, das aus unveränderter Säure und Anthrachinon besteht. Wird von alkal. Permanganatlösung zu Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2′) oxydiert. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht Anthranol-(9)-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1300), bei 200° aber eine Anthrachinonsulfonsäure, die beim Schmelzen mit NaOH Alizarin liefert. — $BaC_{15}H_{10}O_4 + 6H_2O$. Krystalle. 100 Tle. kaltes Wasser lösen 4,7 Tle. wasserhaltiges Salz.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_4 = CH_2(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2′) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (G., J., *A.* **242**, 254). — F: 43—44°. Sehr löslich in Alkohol.

5. ***Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′)*** $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) 10 Stdn. mit Zinkstaub und Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* **309**, 115). — Krystalldrusen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 220°. Bei 20 mm Druck größtenteils unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Eisessig, schwer in kaltem Eisessig und Benzol, unlöslich in Chloroform. — Gibt mit Kaliumpermanganat Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′). Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure entsteht Anthranol-(9)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1300). Ammonium- und Bariumsalz geben bei der Destillation Diphenylmethan. — $(NH_4)_2C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. Säulenförmige Krystalle. Erweicht bei 200° und ist bei 214° geschmolzen. — $Ag_2C_{15}H_{10}O_4$. Amorpher Niederschlag. — $BaC_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_4 = CH_2(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) mit Methylalkohol und wenig Salzsäure (L., *A.* **309**, 117). — Nadeln (aus Äther). F: 48°.

Essigsäure-[diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′)]-anhydrid $C_{19}H_{16}O_6 = CH_2(C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) mit Essigsäureanhydrid auf 100° (L., *A.* **309**, 118). — Nadeln (aus Aceton). F: 135°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol.

Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′)-dichlorid $C_{15}H_{10}O_2Cl_2 = CH_2(C_6H_4 \cdot COCl)_2$. *B.* Aus Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) und Phosphorpentachlorid durch Erwärmen bei 20 mm Druck im Wasserbad (L., *A.* **309**, 118). — Krystalle (aus Benzol). F: 180°. — Liefert beim Erhitzen auf 200—210° im Vakuum eine Verbindung $C_{15}H_8O_2$ [dunkelgrünes amorphes Pulver (aus Nitrobenzol durch Ligroin); F: 290—292°].

Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′)-diamid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_2(C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid (s. o.) und konz. Ammoniak (L., *A.* **309**, 119). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236°. Unzersetzt destillierbar.

x.x-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) $C_{15}H_{10}O_8N_2 = CH_2[C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) wird unter Kühlung in konzentriertester Salpetersäure gelöst; nach 1 Stde. wird die Lösung in Wasser gegossen (L., *A.* **309**, 123). — Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 215°. — Verwandelt sich beim Stehen mit konz. Schwefelsäure in x.x-Dinitro-anthranol-(9)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1300).

6. ***Diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′)*** $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von 25 g Benzoesäure, gelöst in 140 g konz. Schwefelsäure, mit 10 ccm 40%iger Formaldehydlösung bei 25° (SCHÖPFF, *B.* **27**, 2324; WEIL, *B.* **27**, 3315). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Sintert bei 200° und schmilzt bei 220—225° (SCH.); sintert bei 240° und schmilzt bei 254° (W.). 1 Tl. der Säure löst sich in etwa 1000 Tln. Wasser (SCH.). Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und warmem Eisessig (SCH.).

7. ***Diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′)*** $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Dinitril entsteht aus 4.4′-Diamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) durch Diazotieren in verd. Salzsäure und Eingießen der Diazoniumsalzlösung in heiße Kaliumkupfercyanürlösung; man verseift das Dinitril mit alkoh. Kali (SCHÖPFF, *B.* **27**, 2325). — Nadeln (aus Alkohol). F: 290° (SCH.), 323° (MAQUENNEscher Block) (DUVAL, *C. r.* **141**, 198; *Bl.* [4] **7**, 678, vgl. 530 Anm.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Essigsäure, Benzol und Chloroform (D., *Bl.* [4] **7**, 678).

Dinitril, 4.4′-Dicyan-diphenylmethan $C_{15}H_{10}N_2 = CH_2(C_6H_4 \cdot CN)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Krystalle (aus Benzol). F: 165° (SCHÖPFF, *B.* **27**, 2325), 169° (MAQUENNEscher Block) (DUVAL, *C. r.* **141**, 198; *Bl.* [4] **7**, 677). Kp_{757}: 407—410° (SCH.).

2.2′-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′) $C_{15}H_{10}O_8N_2 = CH_2[C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus der Diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′) und Salpeterschwefelsäure bei -5^0 (D., *C. r.* **141**, 198). Durch 12—24-stdg. Einw. von farbloser Salpetersäure (D: 1,53) auf 4.4′-Diacetyl-diphenylmethan (Bd. VII, S. 776) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (D., *C. r.* **146**, 1324; *Bl.* [4] **7**, 794, 798). Durch Diazotieren von 2.2′-Dinitro-4.4′-diamino-diphenylmethan, Behandeln der Diazolösung mit Cuprocyanid und Verseifen des resultierenden Dinitrils mit H_2SO_4 (D., *C. r.* **146**, 1324; *Bl.* [4] **7**, 797). — Fast weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 296° (MAQUENNEscher Block) (D., *Bl.* [4] **7**, 679; D., Privatmitteilung). Löslich in Eisessig, Alkohol und vor allem in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol; löslich in überschüssigem Alkali mit violetter Farbe (D., *Bl.* [4] **7**, 679).

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_8N_2 = CH_2[C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 2.2′-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′) und Alkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (DUVAL, *C. r.* **141**, 199; *Bl.* [4] **7**, 678). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117° (MAQUENNEscher Block) (D., *C. r.* **141**, 199; D., Privatmitteilung). Sehr wenig löslich in Äther und kaltem Alkohol, schwer in warmem Alkohol, unlöslich in Alkali (D., *C. r.* **141**, 199; *Bl.* [4] **7**, 679). — Bildet bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung den Diäthylester der 2.2′-Dinitro-benzophenon-dicarbonsäure-(4.4′) (D., *C. r.* **146**, 1324; *Bl.* [4] **7**, 800). Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl in alkoh. Lösung ausschließlich den Diäthylester der 2.2′-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′); gibt durch Erhitzen mit Zinkstaub und Salmiak in verd. Alkohol, Zusatz von Kalilauge und Oxydation des Reaktionsproduktes durch einen Luftstrom ein Gemisch von 2.2′-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′) mit größeren Mengen von 2.2′-Azoxydiphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′) (D., *C. r.* **149**, 402; *Bl.* [4] **7**, 679, vgl. 527).

Dinitril $C_{15}H_8O_4N_4 = CH_2[C_6H_3(NO_2)\cdot CN]_2$. *B.* Durch Diazotieren von 2.2′-Dinitro-4.4′-diamino-diphenylmethan und Behandeln der Diazolösung mit Cuprocyanid (DUVAL, *C. r.* **146**, 1325; *Bl.* [4] **7**, 858). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 195°. Löslich in Aceton, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, kaum in Äther.

3. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***α.β-Diphenyl-äthan-α.α-dicarbonsäure, Dibenzyl-α.α-dicarbonsäure, α.β-Diphenyl-isobernsteinsäure, Phenyl-benzyl-malonsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus 1 Mol.-Gew. Phenylmalonsäure-diäthylester, 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung; beim Verseifen des Diäthylesters mit der berechneten Menge Natrium, gelöst in Alkohol, und Wasser im Wasserbad entsteht in geringer Menge die freie Säure, neben viel Phenyl-benzyl-essigsäure und Natriumcarbonat (WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **28**, 816). — Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt gegen 144°, dabei in CO_2 und Phenyl-benzyl-essigsäure zerfallend.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 48—49°; Kp_{10}: 224°; sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln; beim Verseifen mit alkoh. Natronlauge entsteht Phenyl-benzyl-essigsäure, neben wenig Phenyl-benzyl-malonsäure (W., G., *B.* **28**, 817).

Äthylester-nitril, α.β-Diphenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester, Phenyl-benzyl-cyan-essigsäure-äthylester $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf eine absol.-alkoh. Lösung von Phenylcyanessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (HESSLER, *Am.* **32**, 130). — Dickes farbloses Öl. Kp_{32}: 231—233°; Kp_{16}: 216—217°. D^{22}: 1,13. Unlöslich in Wasser.

Dinitril, α.α-Dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CN)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid und Natriumäthylat auf eine absol.-alkoh. Lösung von Phenylmalonsäure-dinitril (H., *Am.* **32**, 129). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 97—98°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

2. ***α.β-Diphenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure, Dibenzyl-α.α′-dicarbonsäure, α.α′-Diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***Niedrigerschmelzende α.α′-Diphenyl-bernsteinsäure,*** „α-Dibenzyl-dicarbonsäure" $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure-äthylester mit alkoh. Cyankalium im geschlossenen Rohr im Wasserbad (FRANCHIMONT, *B.* **5**, 1048) oder in der Kälte bei 8 bis 10-tägigem Stehen; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Kali (TILLMANNS, *A.* **258**, 88). Der Diäthylester entsteht neben dem Diäthylester der höherschmelzenden stereoisomeren Säure bei 6—8-stdg. Erhitzen von Phenylbromessigsäure-äthylester mit trocknem Silberpulver auf 175°; man trennt die beiden Ester durch Alkohol, in welchem der Ester der niedrigerschmelzenden Säure löslicher ist, und verseift diesen mit alkoh. Kali

(HELL, WEINZWEIG, *B.* **28**, 2448). Der Diäthylester entsteht beim Kochen von α-Cyan-α.α'-diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester (S. 987) mit alkoh. Kali oder beim Behandeln desselben mit Natrium und Alkohol (POPPE, *B.* **23**, 117). Niedrigerschmelzende α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure entsteht neben der höherschmelzenden Säure aus Stilben-α.α'-dicarbonsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) durch Behandlung mit Natriumamalgam in stark verd. alkal. Lösung (REIMER, *B.* **14**, 1802) oder durch Behandlung mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* **259**, 68). Bildet sich aus der höherschmelzenden Säure durch Erhitzen derselben mit überschüssigem Barytwasser auf 200° (REI.). Trennung der beiden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäuren in Form der Bariumsalze: A., B. — Dicke Prismen mit $1 H_2O$ (aus Wasser) (REI.) oder feine Nadeln mit $1 H_2O$ (aus verd. Essigsäure) (A., B.), große rautenförmige Tafeln (aus Benzol oder Äther) (REI.). Die aus Benzol krystallisierte Säure, vielleicht Krystallbenzol enthaltend, schmilzt bei 169—170°, wird dann fest und schmilzt wieder bei 222° (F.); die wasserhaltige Säure schmilzt bei 182° (F.), 183° (REI.; TI.), wird dann sogleich fest und schmilzt wieder bei 222° (F.; REI.; TI.). Leicht löslich in Äther, CS_2, Chloroform (H., WEI.) und Eisessig (REI.); 1 Tl. löst sich in 128 Tln. kaltem Benzol (A., B., *A.* **259**, 90), 1 Tl. wasserhaltige Säure löst sich bei 21° in 2,265 Tln. absol. Alkohol (TI., *A.* **258**, 89). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1848,3 Cal. (OSSIPOW, *Ph. Ch.* **4**, 484). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,6 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 465). — Beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes (183°) entsteht teils das Anhydrid der niedrigerschmelzenden Säure, teils die höherschmelzende Säure, welche weiterhin — und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist — in das Anhydrid der niedrigerschmelzenden Säure übergeht (TI., *A.* **258**, 92). Überführung der Säure in Gemische der stereoisomeren Anhydride $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC-CO \\ C_6H_5\cdot HC-CO \end{matrix} > O$ durch Erhitzen, durch Destillation unter vermindertem Druck, sowie durch Behandlung mit Acetylchlorid s. A., B., *A.* **259**, 73, 84, 87. Wandelt sich bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 200° völlig in die höherschmelzende Säure um (REI.). Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen: mit CrO_3 und Essigsäure entstehen Benzoesäure und eine in Wasser unlösliche Säure, die aus Alkohol in Nadeln krystallisiert (REI.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 130° entsteht Diphensuccindon (Bd. VII, S. 823) (REI.; ROSER, *A.* **247**, 152). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2, Dibenzyl und Stilben (F.). Die Alkalisalze der niedrigerschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure sind wenig löslich in kaltem Wasser (REI.). — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4$ (bei 100°) (A., B.). — Calciumsalz. Krystallinischer Niederschlag. In Wasser wenig löslich, ziemlich leicht und unzersetzt löslich in kochender verd. Essigsäure (REI.). — $BaC_{16}H_{12}O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Wird über H_2SO_4 wasserfrei (H., WEI.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,098 Tle. (H., WEI.). — $BaC_{16}H_{12}O_4 + 2 H_2O$. 1 g Salz löst sich bei 17—18° in 312 g H_2O (A., B.). — $BaC_{16}H_{12}O_4 + 4 H_2O$. Schwer löslich (A., B.). — $ZnC_{16}H_{12}O_4 + {}^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen 0,046 Tle. (H., WEI.). Leicht löslich in kochender verd. Essigsäure (REI.).

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (FRANCHIMONT, *B.* **5**, 1049). — Krystalle (aus Äther). F: 140°.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure (REIMER, *B.* **14**, 1804). Aus dem Silbersalz der niedrigerschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure und Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* **259**, 72). Weitere Bildungen s. bei α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure. — Nadeln. F: 84—85°; läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren; sehr leicht löslich in Alkohol (R.). — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge die niedrigerschmelzende α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure, beim Verseifen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,67) bei 150° bis 160° im geschlossenen Rohr aber die stereoisomere höherschmelzende Säure (HELL, WEINZWEIG, *B.* **28**, 2450, 2452).

Dinitril, niedrigerschmelzendes α.α'-Dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{12}N_2 = NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Neben dem Dinitril der höherschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid mit 1 Mol.-Gew. Benzalchlorid und 2 Mol.-Gew. KCN und wäßr. Alkohol (CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 292). Ein Gemisch derselben beiden stereoisomeren Dinitrile entsteht bei 12—18-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid mit 1 Mol.-Gew. Mandelsäurenitril, KCN und Alkohol auf 50—60° (CH., KN., *B.* **25**, 294). Man krystallisiert das Rohprodukt aus Eisessig um und kocht es dann 12 bis 18 Stdn. lang mit absol. Alkohol, wobei das Dinitril der höherschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure zum größten Teil ungelöst bleibt; aus der alkoh. Lösung krystallisieren beim Einengen zunächst Gemische der stereoisomeren Dinitrile und zuletzt das Dinitril der niedrigerschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure (CH., KN., *B.* **25**, 295). Ein Gemisch der stereoisomeren Dinitrile entsteht ferner durch Erwärmen von α-Phenyl-zimtsäure-nitril (S. 692)

mit überschüssigem KCN in alkoh. Lösung (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 998, 1003; vgl. KN., SCHLEUSSNER, *B.* **37**, 4067). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (CH., KN.). — Geht durch 3-stdg. Kochen mit Eisessig oder Mineralsäuren in das stereoisomere Dinitril (s. u.) über (CH., KN.). Wird durch konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150—160° zu der höherschmelzenden $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure verseift (CH., KN.).

$\alpha.\alpha'$-**Bis-nitrophenyl-bernsteinsäure** $C_{16}H_{12}O_8N_2 = HO_2C \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen der niedrigerschmelzenden $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure in kalter rauchender Salpetersäure (REIMER, *B.* **14**, 1804). — Amorphe, spröde Masse. Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält $1 H_2O$. Sie schmilzt allmählich über 100°, wird bei 150° fest und schmilzt zum zweiten Male bei 226°. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten ölig aus. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. — Liefert mit CrO_3 und Eisessig 4-Nitro-benzoesäure und eine zweite Säure.

b) ***Höherschmelzende $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure***, „β-Dibenzyldicarbonsäure" $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben dem Diäthylester der niedrigerschmelzenden Säure bei 6—8-stdg. Erhitzen von Phenylbromessigsäure-äthylester mit trocknem Silberpulver auf 175°; man verseift den Ester mit Bromwasserstoffsäure (HELL, WEINZWEIG, *B.* **28**, 2448). Der Diäthylester bildet sich auch in kleiner Menge bei der Behandlung von Phenylbromessigsäure-äthylester und Aceton mit Zink in Äther, wobei nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser als Hauptprodukt β-Oxy-α-phenyl-isovaleriansäure-äthylester (Syst. No. 1075) resultiert (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 596). Die Säure entsteht neben der stereoisomeren niedrigerschmelzenden Säure aus Stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) durch Behandlung mit Natriumamalgam in stark verd. alkal. Lösung (REIMER, *B.* **14**, 1802) oder durch Behandlung mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure und Verseifung des Reaktionsproduktes (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* **259**, 68, 71). Man trennt die beiden stereoisomeren Säuren in Form der Bariumsalze (A., B.). Die höherschmelzende Säure bildet sich aus dem Dinitril der höher wie der niedriger schmelzenden Säure beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 296). Die höherschmelzende Säure entsteht quantitativ aus der stereoisomeren niedrigerschmelzenden bei mehrstündigem Erhitzen der letzteren mit Salzsäure auf 200° (REI.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229° (REI.; TILLMANNS, *A.* **258**, 89), 229—230° (CH., KN.), 245° (A., B., *A.* **259**, 91), 252° (ROSER, *A.* **247**, 152). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Eisessig, fast unlöslich in Benzol (REI.). 1 Tl. löst sich bei 21° in 88,976 Tln. absol. Alkohol (TI.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1822,9 Cal. (OSSIPOW, *Ph. Ch.* **4**, 484). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,0 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 465). — Bildet beim Schmelzen das Anhydrid der niedrigerschmelzenden Säure (REI.; vgl. A., B.). Wandelt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf 200° in die niedrigerschmelzende Säure um (REI.). Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Benzoesäure; wird von sonstigen Oxydationsmitteln nur schwer angegriffen (REI.). Überführung in Gemische der steroisomeren Anhydride $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-CO \\ C_6H_5 \cdot HC-CO \end{matrix} \!\!>\! O$: A., B., *A.* **259**, 73. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Diphensuccindon (Bd. VII, S. 823) (Ro.). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2, Dibenzyl und Stilben (REI.). — Ammonium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich (REI.). — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4$. Niederschlag (A., B.). Sehr wenig löslich in Wasser (REI.). — Calciumsalz. In Wasser leicht löslich (REI.). — $BaC_{16}H_{12}O_4 + 7 H_2O$. 1 g Salz löst sich bei 17—18° in 4,742 g H_2O (A., B.).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der höherschmelzenden $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure (REIMER, *B.* **14**, 1805). Aus dem Silbersalz der höherschmelzenden $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure und Äthyljodid (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* **259**, 72). Weitere Bildungen s. bei der höherschmelzenden $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (REI.), 140° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 597), 140—141° (A., B.). Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren (REI.). Wenig löslich in kaltem Alkohol (REI.). — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge die niedrigerschmelzende $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure, beim Verseifen mit Bromwasserstoffsäure dagegen die höherschmelzende $\alpha.\alpha'$-Diphenylbernsteinsäure (HELL, WEINZWEIG, *B.* **28**, 2450, 2452).

Dinitril, höherschmelzendes $\alpha.\alpha'$-Dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{12}N_2 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* s. S. 931 bei dem niedrigerschmelzenden Dinitril. Entsteht aus diesem durch 3-stdg. Kochen mit Eisessig oder Mineralsäuren (CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 298). — Nadeln (aus Eisessig). F: 239—240°; leicht löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (CH., K., *B.* **25**, 296). — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180° in HCN und α-Phenyl-zimtsäure-

nitril (CH., K., *B.* **25**, 297). Mit alkoh. Natriumäthylat und Jod entsteht $\alpha.\alpha'$-Dicyan-stilben (CH., K., *B.* **25**, 287). Liefert beim Erhitzen mit Palladiummohr α-Phenyl-zimtsäure-nitril, Blausäure, Benzylcyanid und $\alpha.\alpha'$-Dicyan-stilben (KNOEVENAGEL, BERGDOLT, *B.* **36**, 2861). Liefert bei 2—3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° die höherschmelzende $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure (CH., K., *B.* **25**, 296). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Wasser im Druckrohr auf 160° das Imid der $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure (Syst. No. 3225) (CH., K., *B.* **25**, 297).

$\alpha.\alpha'$-Bis-[4-nitro-phenyl]-bernsteinsäure $C_{16}H_{12}O_8N_2 = HO_2C\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen der höherschmelzenden $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure in kalter rauchender Salpetersäure (REIMER, *B.* **14**, 1804). — F: 242°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit CrO_3 und Eisessig nur 4-Nitro-benzoesäure.

c) ***Derivat einer $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$, ***von welchem ungewiß ist, ob es sterisch der niedrigerschmelzenden oder der höherschmelzenden Säure zuzuordnen ist.***

α-Nitro-$\alpha.\alpha'$-bis-[4-brom-phenyl]-bernsteinsäure-dinitril, 4.4'-Dibrom-α-nitro-$\alpha.\alpha'$-dicyan-dibenzyl $C_{16}H_9O_2N_3Br_2 = NC\cdot C(NO_2)(C_6H_4Br)\cdot CH(C_6H_4Br)\cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitril (S. 458) durch gelindes Erwärmen in Benzol (W. WISLICENUS, ELVERT, *B.* **41**, 4125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130—134°. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sich HNO_2 ab unter Bildung von Bis-[4-brom-phenyl]-maleinsäure-dinitril. Liefert beim wiederholten Umkrystallisieren aus Alkohol $\alpha.\beta$-Bis-[4-brom-phenyl]-äpfelsäure-dinitril (Syst. No. 1148). Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 4-Brom-benzoesäure. Gibt mit Phenol + konz. Schwefelsäure purpurrote Färbung.

3. ***Dibenzyl-2.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzyl-homophthalsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 5 g des Dinitrils (s. u.) mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr auf 200° bis 220° (EICHELBAUM, *B.* **21**, 2682). — Säulen. F: 154°. Siedet oberhalb 300°. Unlöslich in Chloroform und Äther, löslich in Alkohol und Benzol; löslich in Kalilauge mit gelblicher Farbe.

Diamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man läßt die Lösung von 2 g des Dinitrils in 4—5 ccm konz. Schwefelsäure an einem mäßig warmen Orte stehen und fällt dann mit Wasser (EICHELBAUM, *B.* **21**, 2680). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Ammoniakentwicklung bei 224°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol; unlöslich in Alkalien.

Dinitril, 2.α-Dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{12}N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Man gibt 4 g Benzylchlorid in ein Gemisch von 5 g o-Cyan-benzylcyanid und 2 g Kali, gelöst in Alkohol; man kocht schließlich, bis die alkal. Reaktion verschwindet, destilliert dann den Alkohol ab und verjagt das freie Benzylchlorid durch Wasserdampf; der Rückstand wird mit Äther ausgeschüttelt (EICHELBAUM, *B.* **21**, 2680). — Blättchen (aus Alkohol). F: 109° bis 110°. Destilliert unzersetzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Chloroform und Aceton, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol; unlöslich in Alkalien und Säuren. — Wird bei 6-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 100° in das Imid (Syst. No. 3141) umgewandelt, bei 4—5-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 200—220° zu Dibenzyl-2.α-dicarbonsäure (s. o.) verseift.

4. ***Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2'), $\alpha.\beta$-Bis-[2-carboxy-phenyl]-äthan*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von o-Toluylsäure mit Kaliumpersulfat, neben Phthalid (C. FISCHER, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3219). Beim Erhitzen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2') und Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (HASSELBACH, *A.* **243**, 261). Bei 2—3-stdg. Erhitzen von Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 1344) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr (EPHRAIM, *B.* **24**, 2821). Bei 7-stdg. Erhitzen von Benzil-dicarbonsäure-(2.2') (Diphthalylsäure) (Syst. No. 1360) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 180° (DOBREW, *A.* **239**, 66). Aus dem Lacton der α-Oxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 2619) beim Kochen am Steigrohr mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (J. WISLICENUS, *B.* **17**, 2181) oder bei 6—7-stdg. Erhitzen mit einem großen Überschuß von konz. Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 200° (HASSELBACH, *A.* **243**, 254). Beim Erhitzen von Diphthalyl $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C\\CO\end{smallmatrix}>O\ \ O<\begin{smallmatrix}C\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (die beiden C durch Doppelbindung verbunden) (Syst. No. 2769) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GRAEBE, *B.* **8**, 1055). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 225° (EPH.), 229° (D.), 231° (F., W.). — Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu Diphthalylsäure oxydiert (D.). Liefert beim Glühen mit Natronkalk Stilben (D.). —

$(NH_4)_2C_{16}H_{12}O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser (D.). — $K_2C_{16}H_{12}O_4$. Nadeln (aus Alkohol) (F., W.). — $CuC_{16}H_{12}O_4 + CuO$. Grüne Flocken. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser (D.). — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4$. Niederschlag (D.). — $CaC_{16}H_{12}O_4$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (D.). — $BaC_{16}H_{12}O_4$. In Wasser sehr leicht löslich (D.). — $ZnC_{16}H_{12}O_4 + ZnO$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag (D.). — $PbC_{16}H_{12}O_4 + PbO$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (D.).

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (DOBREW, *A.* **239**, 67). Aus dem Silbersalz der Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') und Methyljodid (D.). — F: 100° bis 101° (D.), 103° (C. FISCHER, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3219). Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (D.).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (DOBREW, *A.* **239**, 67, 68). Aus dem Silbersalz der Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') und Äthyljodid (D.). — Prismen oder Nadeln (aus Amylalkohol). F: 69—71° (D.), 71° (C. FISCHER, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3220). — Gibt beim Sättigen seiner alkoh. Lösung mit Ammoniak nach 24-stdg. Stehen das Äthylester-amid (D.).

Äthylester-amid $C_{18}H_{19}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt eine alkoh. Lösung des Diäthylesters mit Ammoniak und läßt 24 Stdn. stehen (DOBREW, *A.* **239**, 68). — Krystalle. F: 65—68°.

4.4'-Dinitro-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{12}O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 5 g 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure (S. 471) in einer Lösung von 1,4 g Na_2CO_3 in 12 ccm Wasser, fügt zur heißen Lösung 35 ccm einer Natriumhypochloritlösung (7,4% aktives Cl) und 50 ccm 33%ige Natronlauge und erhitzt schnell zum Kochen (GREEN, DAVIES, HORSFALL, *Soc.* **91**, 2081). — Farblose Tafeln (aus Kresol). F: 299—300° (Zers.).

x.x-Dinitro-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{12}O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') mit einem großen Überschuß an rauchender Salpetersäure (DOBREW, *A.* **239**, 70). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich beim Schmelzen. Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, farblos löslich in Alkalien; die alkal. Lösung wird an der Luft braun. — Wird in alkal. Lösung von $KMnO_4$ zu 4-Nitro-phthalsäure oxydiert. — $CaC_{16}H_{10}O_8N_2$ (bei 100°).

Monoäthylester $C_{18}H_{16}O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus x.x-Dinitro-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') mit Alkohol und Chlorwasserstoff (DOBREW, *A.* **239**, 71). — F: 60°.

5. ***Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4'), α.β-Bis-[4-carboxy-phenyl]-äthan*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-tägige Einw. von Kaliumpersulfat auf p-Toluylsäure bei Gegenwart von Soda, neben etwas Terephthalsäure und höher molekularen Verbindungen (C. FISCHER, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3215). Das Dinitril (s. u.) entsteht neben 4-Cyan-benzoesäure durch 5—6-stdg. Erwärmen von 25 g p-Tolunitril mit einer heißgesättigten und mit Soda neutralisierten Lösung von 30 g Kaliumpersulfat; man verseift das Dinitril durch konz. Schwefelsäure (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2423). — Amorphe Masse. Schmilzt oberhalb 320°; unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (F., W.). — Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu Terephthalsäure oxydiert (F., W.). — $(NH_4)_2C_{16}H_{12}O_4$. Krystalle (aus wäßr. Ammoniak) (F., W.). — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4$. Amorpher, licht- und wärmeempfindlicher Niederschlag (F., W.). — $BaC_{16}H_{12}O_4$ (bei 160°). Amorph. Schwer löslich (F., W.).

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 119° (F., W., *B.* **37**, 3216).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Schüppchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 100° (F., W., *B.* **37**, 3216).

Dichlorid $C_{16}H_{12}O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Kochen der Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4') mit Thionylchlorid (F., W., *B.* **37**, 3217). — Tafeln oder Würfel (aus Benzol), die über Paraffin verwittern. F: 119°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

Dinitril, 4.4'-Dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{12}N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. im Artikel Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4'). — Krystalle (aus Benzol). F: 198° (KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2423). — Gibt beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure die Dibenzyldicarbonsäure-(4.4') (K., W.).

6. ***β.β-Diphenyl-äthan-α.α-dicarbonsäure, β.β-Diphenyl-isobernsteinsäure, Benzhydrylmalonsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Lösen von 4,6 g Natrium in einem Gemisch aus 32 g Malonsäurediäthylester und 320 g Benzol und Zufügen von 49,4 g Diphenyl-brom-methan (HENDERSON, *Soc.* **59**, 731). Der Diäthylester entsteht ferner aus Benzalmalonsäureester und Phenylmagnesiumbromid (KOHLER, *Am.* **34**, 134). Man verseift mit überschüssigem alkoh. Kali (H.; K.). — Prismen (aus verd. Alkohol), Platten (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 173° (H.), bei 190—192° (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol (H.; K.) und Äther (K.), wenig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem (H.; K.). — Liefert beim Kochen mit Wasser β.β-Diphenyl-propionsäure (K.). — $K_2C_{16}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4$. Pulveriger Niederschlag (H.).

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen des Diäthylesters und alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (KOHLER, *Am.* **34**, 135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. Gibt oberhalb 220° leicht CO_2 ab. Leicht löslich in Äther, Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin und siedendem Wasser.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei β.β-Diphenyl-isobernsteinsäure. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 54° (HENDERSON, *Soc.* **59**, 732), 63° (KOHLER, *Am.* **34**, 134). Kp_{12}: 235—250° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (H.; K.), Benzol (H.) und Schwefelkohlenstoff (K.), löslich in Ligroin (K.); unlöslich in Alkalien (K.). — Wird in äther. Lösung durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (K.). — $NaC_{20}H_{21}O_4$. Weiße Nadeln. Löslich in Äther (K.).

Monoamid $C_{16}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester durch mehrstündiges Kochen mit alkoh. Kalilauge (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 342). — Nadeln (aus Alkohol). Ohne bestimmten Schmelzpunkt. Gibt leicht CO_2 ab. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther.

Mononitril, β.β-Diphenyl-α-cyan-propionsäure $C_{16}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des β.β-Diphenyl-α-cyan-propionsäure-äthylesters mit 1 Äquivalent Kalilauge in der Kälte (K., R., *Am.* **33**, 340). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und siedendem Wasser.

Äthylester-nitril, β.β-Diphenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{18}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Cyan-zimtsäure-äthylester (K., R., *Am.* **33**, 339). — Pyramiden (aus Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther sehr wenig in Ligroin. — Alkoh. Kalilauge verseift in der Kälte nur die Gruppe $CO_2 \cdot C_2H_5$ in der Wärme auch die CN-Gruppe.

α-Brom-β.β-diphenyl-isobernsteinsäure-diäthylester, Benzhydrylbrommalonsäure-diäthylester $C_{20}H_{21}O_4Br = (C_6H_5)_2CH \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf das Reaktionsprodukt aus Phenylmagnesiumbromid und Benzalmalonester (KOHLER, *Am.* **34**, 136). — Rautenförmige Platten (aus Alkohol). F: 79—80°. Leicht löslich in Aceton und Äther, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin. — Bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Kalilauge in der Kälte entsteht α-Brom-β.β-diphenyl-propionsäure.

α-Brom-β.β-diphenyl-isobernsteinsäure-äthylester-nitril, α-Brom-β.β-diphenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{18}H_{16}O_2NBr = (C_6H_5)_2CH \cdot CBr(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die aus Phenylmagnesiumbromid und α-Cyan-zimtsäure-ester entstehende Magnesiumverbindung (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 342). — Prismen. F: 97°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in absol. Alkohol und Äther. — Alkoh. Kalilauge verseift leicht unter Abspaltung von HBr. Kalte konz. wäßr. Kalilauge erzeugt β-Phenyl-α-cyan-zimtsäure und β-Phenyl-zimtsäure-nitril.

7. ***4-Methyl-diphenylmethan-α.α-dicarbonsäure, Phenyl-p-tolyl-malonsäure, 4-Methyl-diphenylmalonsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenyltartronsäurediäthylester (Syst. No. 1141) und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, ESTEVA, *C. r.* **148**, 566). Aus p-Tolyltartronsäure-diäthylester (Syst. No. 1142) und Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (G., E.). — Prismen. F: 55,5°.

8. ***[α.α-Diphenyl-äthan]-dicarbonsäure-(4.4′), α.α-Bis-[4-carboxy-phenyl]-äthan*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α.α-Bis-[4-carboxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure (S. 987) auf 280° (HAISS, *B.* **15**, 1481). — Nadeln. F: 275°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. — Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und α.α-Diphenyl-äthan (Bd. V, S. 605). — Das Calciumsalz ist schwer löslich in Wasser.

9. ***3.3'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Dinitril (s. u.) entsteht aus o-Tolidin durch Austausch der NH_2-Gruppen gegen CN; man verseift durch Kochen mit Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O) (LÖWENHERZ, *B.* **25**, 1036). — Flocken (aus Alkohol durch Wasser). Schmilzt oberhalb 300°; sublimiert unter partieller Zersetzung; schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalien (L., *B.* **25**, 1037). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Diphenyl-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4') (S. 1003) (L., *B.* **26**, 2486).

Dinitril $C_{16}H_{12}N_2 = NC \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* s. bei 3.3'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4'). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leichter in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, Eisessig und Benzol (L., *B.* **25**, 1036).

10. ***γ-[Naphthyl-(1)]-β-butylen-α.β-dicarbonsäure, γ-Methyl-γ-[naphthyl-(1)]-itaconsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3){:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Monoäthylester entsteht neben einer gelblichen Verbindung vom Schmelzpunkt 159° aus Methyl-α-naphthyl-keton (Bd. VII, S. 401), Bernsteinsäureester und Natriumäthylat; man verseift den Monoäthylester (STOBBE, *A.* **380**, 96). — Weiße Schuppen (aus Wasser). F: 168° (Zers.).

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3){:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. bei γ-Methyl-γ-[naphthyl-(1)]-itaconsäure. — Farblose Schüppchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 132° (ST., *A.* **380**, 96).

11. ***γ-[Naphthyl-(2)]-β-butylen-α.β-dicarbonsäure, γ-Methyl-γ-[naphthyl-(2)]-itaconsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3){:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Monoäthylester entsteht aus Methyl-β-naphthyl-keton (Bd. VII, S. 402), Bernsteinsäureester und Natriumäthylat; man verseift mit Barythydrat (ST., *A.* **380**, 97). — Weiße Krystalle (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 165° (Zers.).

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3){:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. bei γ-Methyl-γ-[naphthyl-(2)]-itaconsäure. — Weiße Krystalle (aus hochsiedendem Petroläther). F: 103—104° (ST., *A.* **380**, 97). — $AgC_{18}H_{17}O_4$. Weißer Niederschlag. Wird am Licht rotbraun.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3){:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Äthyljodid (ST., *A.* **380**, 98). — Zähes Öl. Kp_{84}: 280—282°.

12. ***Dimethylindacendicarbonsäure*** $C_{16}H_{14}O_4$ =

$HO_2C \cdot C \lessgtr [C(CH_3)—, CH_2—] C_6H_2 [—C(CH_3), —CH_2] \gtrless C \cdot CO_2H$ oder $H_2C—C_6H_2[—C(CH_3)=C \cdot CO_2H, —CH_2—]$ mit $HO_2C \cdot C{=}C \cdot CH_3$.

B. Der Monoäthylester entsteht bei der Einw. 80%iger Schwefelsäure auf m-Xylylen-bis-acetessigester (Syst. No. 1356); man verseift durch Kochen mit konz. Alkalilauge (EPHRAIM, *B.* **34**, 2790). — Gelbbraunes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Destillation Dimethylindacen (Bd. V, S. 613).

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_{14}H_{12} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus viel Wasser). F: 165—166°; löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol; leicht löslich in verd. Alkalilaugen (E., *B.* **34**, 2790). — $AgC_{18}H_{17}O_4$. Weiße Flocken. Etwas löslich in Wasser. Färbt sich am Licht, sowie beim Erwärmen violett.

4. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{16}O_4$.

1. ***α.γ-Diphenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α.γ-Diphenyl-brenzweinsäure, α-Phenyl-α'-benzyl-bernsteinsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Formen der α-Phenyl-α'-benzyl-bernsteinsäure möglich; von den im folgenden erwähnten Säuren dürfte diejenige vom Schmelzpunkt 176° als sterisch einheitlich anzusehen sein, die Säuren von den Schmelzpunkten 156° bezw. 162° waren vielleicht Gemische der stereoisomeren Formen. — *B.* Man kondensiert Natrium-benzylmalonsäure-diäthylester mit Phenylbromessigsäure-äthylester, erhitzt das ölige Reaktionsprodukt im geschlossenen Rohr mit Salzsäure, kocht das dann resultierende Öl mit KOH aus, fällt die alkal. Lösung mit Säure und kocht das ausfallende Gemisch von Krystallen und Öl mit Wasser aus; aus

der wäßr. Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus; diese werden mit einem Gemisch von Chloroform und Petroläther gewaschen und schließlich aus einem Gemisch von Äther und Chloroform umkrystallisiert (AVERY, UPSON, *Am. Soc.* **30**, 600). Man erwärmt β-Phenyl-äthan-α.α.β-tricarbonsäure-triäthylester mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylat, verseift das Produkt mit Kalilauge und erhitzt die erhaltene Tricarbonsäure auf 170° (HJELT, *Öf. Fi.* **37**, 175). — AVERY, UPSON erhielten Nadeln (aus Äther + Chloroform) vom Schmelzpunkt 176°, HJELT Krystalle vom Schmelzpunkt 156° und solche vom Schmelzpunkt 162°. Die bei 176° schmelzende Säure ist löslich in Äther, Alkohol, schwer löslich in Benzol und in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, Petroläther (A., U.). — $Ag_2C_{17}H_{14}O_4$. Amorpher Niederschlag (A., U.).

2. ***α.γ-Diphenyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α.α'-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinitril entsteht bei der Einw. von gepulvertem Natriumhydroxyd und Methylenjodid auf Benzylcyanid; die Säure erhält man durch Verseifen des Dinitrils mit Kalilauge (ZELINSKY, FELDMANN, *B.* **22**, 3290, 3292). — Nadeln (aus Wasser). F: 164°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dinitril $C_{17}H_{14}N_2 = NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* s. im Artikel α.α'-Diphenylglutarsäure. — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (PRENDEL, *B.* **22**, 3291; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 247). F: 70—71° (ZELINSKY, FELDMANN, *B.* **22**, 3292).

3. ***α.γ-Diphenyl-propan-β.β-dicarbonsäure, Dibenzylmalonsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben Benzylmalonsäurediäthylester bei der Einw. von Benzylchlorid auf Natriummalonsäurediäthylester (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* **239**, 92,97; FITTIG, RÖDERS, *A.* **256**, 91); die Säure erhält man durch Verseifen mit alkoh. Kali (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* **239**, 100; vgl. PERKIN, *Soc.* **47**, 821), wobei als Nebenprodukt Dibenzylessigsäure entsteht (B., S., *A.* **239**, 100; vgl. THOMAS, *R.* **6**, 87). Dibenzylmalonsäure wird erhalten, wenn man den aus Natriummalonsäurediäthylester und α-Brom-isobuttersäure-äthylester erhältlichen β-Methyl-propan-α.α.β-tricarbonsäure-triäthylester (Kp_{16}: 168—173°) (vgl. Bd. II, S. 823, No. 12) in Xylol mit Natrium und dann mit Benzylchlorid erhitzt, das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert und die unter 1—3 mm Druck bei 228—234° siedende Fraktion des Produktes mit alkoh. Kali kocht (BISCHOFF, *B.* **24**, 1062). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 170—172° (P.), 171° (TH.; B., v. KUHLBERG, *B.* **23**, 1949). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton und Benzol, schwer in Ligroin (B., S., *A.* **239**, 101). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $4,1\times 10^{-2}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 452). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2: 19×10^{-6} (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 627). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Dibenzylessigsäure über (B., S., *A.* **239**, 101; *B.* **24**, 1062). Nitrierung: TH.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im Artikel Dibenzylmalonsäure. — Dickes Öl. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 13° bis 14° (THOMAS, *R.* **6**, 88). Kp_{38}: 256° (TH.); Kp_{40}: 250° (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* **20**, 439). D_4^{20}: 1,0930 (L., SCH.). — Wird durch Kochen mit wäßr. Kalilauge nicht verseift (L., SCH.), durch Behandlung mit alkoh. Kali werden Dibenzylmalonsäure und Dibenzylessigsäure gebildet (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* **239**, 100; TH.). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entstehen Benzylmalonsäure-äthylester-amid und Benzylmalonsäure-diamid (B., SI.). Beim Erhitzen mit höchstkonzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 140° wird Dibenzylessigsäure gebildet (L., SCH.). Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat Dibenzylbarbitursäure $OC<\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}>C(CH_2\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 3623) (E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 347; MERCK, D. R. P. 146496; *C.* **1903** II, 1483).

Diamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylcyanacetamid (S. 938) mit konz. Schwefelsäure (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 344; MERCK, D. R. P. 162280; *C.* **1905** II, 725). — Blättchen (aus Alkohol). F: 193° (C., Z.), 197° (M.). Löslich in siedendem Alkohol (C., Z.).

Mononitril, β.β'-Diphenyl-α-cyan-isobuttersäure, Dibenzylcyanessigsäure $C_{17}H_{15}O_2N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2,3 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol mit 11,3 g Cyanessigsäureäthylester und 12,5 g Benzylchlorid und kocht bis zum Verschwinden der Alkalität; darauf destilliert man den Alkohol ab, fügt zum Rückstand Wasser und kocht das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kali (CASSIRER, *B.* **25**, 3027; HESSLER, *Am.* **22**, 176). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). Schmilzt bei 188—189° unter Zerfall in Dibenzylessigsäure-nitril (S. 683) und CO_2 (C.).

Äthylester-nitril, β.β'-Diphenyl-α-cyan-isobuttersäure-äthylester, Dibenzylcyanessigsäure-äthylester $C_{19}H_{19}O_2N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben etwas Benzylcyanessigsäure-äthylester bei der Einw. von Natrium und Benzylchlorid auf Cyanessigsäureäthylester in alkoh. Lösung; man trennt die beiden Ester durch fraktionierte

Destillation im Vakuum (HESSLER, *Am.* **22**, 177). — Dicker Sirup, der langsam zu farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 33° erstarrt; Kp_{25}: 237°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (HESSLER, *Am.* **22**, 178). — Gibt beim Eintragen in eine absol.-alkoh. Lösung von Harnstoff und Natrium [Dibenzyl-cyan-acetyl]-harnstoff (s. u.) (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 343).

Amid-nitril, β.β'-Diphenyl-α-cyan-isobutyramid, Dibenzylcyanacetamid $C_{17}H_{16}ON_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Zu einer warmen Lösung von 10 g Cyanacetamid in 150 g absol. Alkohol gießt man die Lösung von 5,5 g Natrium in 50 g absol. Alkohol, kühlt ab, gießt 30 g Benzylchlorid hinzu und kocht 1 Stde. (ERRERA, *G.* **26 I**, 199). Entsteht neben Dibenzylacetamid (S. 683) und β.β-Dibenzyl-äthylamin beim Behandeln von Dibenzylmalonsäure-dinitril (s. u.) mit absol. Alkohol + Natrium (E., BERTÈ, *G.* **26** II, 224). Durch Erhitzen von [Dibenzyl-cyan-acetyl]-harnstoff (s. u.) mit Natriumäthylat auf 120° (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 344). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (LA VALLE, *G.* **26** I, 200; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 252). F: 165°; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol (E., *G.* **26 I**, 200); löslich in Äther und Essigester (C., Z.). NaBrO erzeugt Dibenzyl-hydantoin $\begin{matrix}(C_6H_5\cdot CH_2)_2C-NH \\ OC-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3595) (E., *G.* **26** I, 201). Beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 170—180° entsteht Dibenzylmalonsäure-dinitril (E., B., *G.* **26** II, 222). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht Dibenzylmalonsäure-diamid (C., Z.; MERCK, D. R. P. 162280; *C.* **1905** II, 725).

Ureid-nitril, [Dibenzyl-cyan-acetyl]-harnstoff $C_{18}H_{17}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Dibenzylcyanessigsäure-äthylester (s. o.) in eine absol.-alkoh. Lösung von Harnstoff und Natrium bei gewöhnlicher Temperatur (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 343). — F: 187°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 120° Dibenzylcyanacetamid.

Dinitril $C_{17}H_{14}N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CN)_2$. *B.* Neben geringen Mengen Benzylmalonsäuredinitril bei der Behandlung von Malonsäuredinitril mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung (HESSLER, *Am.* **22**, 188). Beim Erhitzen von Dibenzylcyanacetamid (s. o.) mit P_2O_5 auf 170—180° (ERRERA, BERTÈ, *G.* **26** II, 221). — Blättchen (aus Alkohol). F: 130° (E., B.), 131° (H.). Siedet nicht unzersetzt gegen 360° (E., B.). Löslich in Alkohol (E., B.; H.) und Äther, schwer in Ligroin (H.), unlöslich in Wasser (E., B.; H.). — Beim Behandeln mit absol. Alkohol + Natrium entstehen Dibenzylcyanacetamid, Dibenzylacetamid (S. 683) und β.β-Dibenzyl-äthylamin (E., B.).

Bis-[3.5-dibrom-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 3.5.3'.5'-Tetrabrom-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{20}O_4Br_4 = (C_6H_3Br_2\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von 3.5-Dibrom-benzylbromid (Bd. V, S. 309) auf Natriummalonsäurediäthylester in Alkohol (WHEELER, CLAPP, *Am.* **40**, 347). — Prismen (aus Alkohol). F: 99°. Unlöslich in Wasser und verd. Alkalien.

Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 2.2'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Natriummalonsäurediäthylester und 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* **20**, 438; vgl. REISSERT, *B.* **29**, 633). Entsteht auch in geringer Menge aus Äthylmalonsäurediäthylester, Natriumäthylat und 2-Nitro-benzylchlorid (L., SCHL., *B.* **20**, 440). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 97° (L., SCHL.). — Wird durch Kochen

I. HN—CO OC—NH / $C_6H_4\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot C_6H_4$ II. C_6H_4—C=N—C_6H_4 / N(OH)—C—C(OH)

mit wäßr. Kalilauge nicht verseift (L., SCHL.). Wird durch Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure in die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3596) übergeführt (L., SCHL.). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 190° entsteht Bis-[2-nitro-benzyl]-essigsäure (S. 683) (REISSERT, *B.* **27**, 2248). Liefert beim Versetzen der siedenden alkoh. Lösung mit 50%iger Natronlauge das Dioxychindolin der Formel II (Syst. No. 3515), neben Bis-[2-nitro-benzyl]-essigsäure und anderen Produkten (FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3937).

Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-äthylester-nitril, β.β'-Bis-[2-nitro-phenyl]-α-cyan-isobuttersäure-äthylester, 2.2'-Dinitro-dibenzylcyanessigsäure-äthylester $C_{19}H_{17}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Natriumcyanessigsäureäthylester und 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (REISSERT, *B.* **29**, 638). — Prismen (aus Alkohol). F: 81°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

[2-Nitro-benzyl]-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 2.4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei

kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylmalonsäure-diäthylester (S. 871) und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat, gelöst in Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (REISSERT, *B.* **29**, 636). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 103,5°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin und in Wasser. — Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 180° entsteht [2-Nitro-benzyl]-[4-nitro-benzyl]-essigsäure (S. 683).

Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 4.4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln einer warmen alkoh. Lösung von 17,15 g 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) in ein erwärmtes Gemisch von 16 g Malonsäurediäthylester und der Lösung von 2,3 g Natrium in absol. Alkohol, neben wenig 4-Nitro-benzylmalonsäure-diäthylester (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* **20**, 434; REISSERT, *B.* **27**, 2251). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170° (L., SCHL.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (L., SCHL.). — Mit salzsaurem $SnCl_2$ entsteht Bis-[4-amino-benzyl]-malonsäure-diäthylester (L., SCHL.). Wird durch Kochen mit wäßr. Kalilauge oder mit konz. Salzsäure nicht verseift (L., SCHL.). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 190° entsteht Bis-[4-nitro-benzyl]-essigsäure (S. 683) (REISSERT, *B.* **27**, 2245, 2251).

Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-äthylester-nitril, β.β'-Bis-[4-nitro-phenyl]-α-cyan-isobuttersäure-äthylester, 4.4'-Dinitro-dibenzylcyanessigsäure-äthylester $C_{19}H_{17}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid auf Natriumcyanessigsäureäthylester (ROMEO, *G.* **32** II, 358). — Krystalle (aus Essigsäure). Triklin (LA VALLE, *G.* **32** II, 359). F: 164—165°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Benzol (R.).

Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-amid-nitril, β.β'-Bis-[4-nitro-phenyl]-α-cyan-isobutyramid, 4.4'-Dinitro-dibenzylcyanacetamid $C_{17}H_{14}O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Zu einer Lösung von 19,55 g Cyanacetamid in 300 g absol. Alkohol fügt man allmählich eine Lösung von 10,71 g Natrium in 150 g absol. Alkohol und 77 g 4-Nitro-benzylchlorid in konz. absol.-alkoh. Lösung (ROMEO, *G.* **32** II, 360). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 230—231°. Unlöslich in Wasser und Benzol, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-iminoäthyläther-nitril, β.β'-Bis-[4-nitro-phenyl]-α-cyan-isobutyriminoäthyläther, 4.4'-Dinitro-dibenzylcyanacetiminoäthyläther $C_{19}H_{18}O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Zu einer Lösung von 3 g Malonitril in 20 g Alkohol fügt man 1,05 g Natrium in 20 g Alkohol und 7,8 g 4-Nitro-benzylchlorid in konz. Lösung, dann noch einmal die gleichen Mengen Natrium (1,05 g) und 4-Nitro-benzylchlorid (7,8 g), wie vorher gelöst, und läßt 24 Stdn. stehen (ROMEO, *G.* **32** II, 363). — Nadeln (aus Alkohol und Benzol). F: 169—170°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in warmem Alkohol. — Gibt in alkoh. Lösung mit alkoh. Natron ein unlösliches dunkelgelbes Produkt.

Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-dinitril, 4.4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dinitril $C_{17}H_{12}O_4N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CN)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-dibenzylcyanacetamid (s. o.) bei 15—20 Minuten langem Erhitzen mit P_2O_5 auf 245° (ROMEO, *G.* **32** II, 361). Man vereinigt eine Lösung von 4 g Malonitril in 16 g absol. Alkohol mit einer solchen von 1,35 g Natrium in 25 g Alkohol und gießt das Gemisch allmählich in eine warme konz. Lösung von 10,41 g 4-Nitro-benzylchlorid in absol. Alkohol (R.). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 219—221°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol (R.). — Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessig: ROMEO, MARCHESE, *G.* **35** I, 121.

4. ***β.γ-Diphenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-benzyl-isobernsteinsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Monoamid $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man kocht das durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf α-Cyan-zimtsäure-äthylester (S. 894) und nachfolgende Zersetzung mit Wasser entstehende ölige Reaktionsprodukt mit alkoh. Kali (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 354). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei ca. 182° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in siedendem Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 185° das Amid der β.γ-Diphenyl-buttersäure (S. 684). Wird durch saure $KMnO_4$-Lösung zu Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) oxydiert.

5. ***α.β-Diphenyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erwärmen von Phenylessigsäureäthylester (S. 434) und Zimtsäureäthylester (S. 581) in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbade; die Säure erhält man durch Verseifen mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (BORSCHE, *B.* **42**, 4497). Aus β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure (S. 940) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150°

(AVERY, MC DOLE, *Am. Soc.* **30**, 597). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 230—231° (B.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (B.). — $Ag_2C_{17}H_{14}O_4$ (A., MC DO.).

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel α.β-Diphenyl-glutarsäure. — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 92—93° (BORSCHE, *B.* **42**, 4497).

α.β-Diphenyl-propan-α.γ-dicarbonsäure-α-nitril, β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure $C_{17}H_{15}O_2N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid (S. 441), Zimtsäureäthylester und festem Natriummethylat ohne besondere Kühlung (AVERY, MC DOLE, *Am. Soc.* **30**, 596). Aus β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester (s. u.), durch alkoh. Natron (ERLENMEYER jun., *B.* **33**, 2008; vgl. WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 347). — Nadeln (aus Benzol). F: 161,5° (A., MC DO., *Am. Soc.* **30**, 596), 162—163° (W., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (A., MC DO., *Am. Soc.* **30**, 596). Hat schwach saure Eigenschaften (E.). — Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in β-Benzoyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 1299) über (A., MC DO., *Am. Soc.* **30**, 1423). Bei der Reduktion mit Natrium in absol.-alkoh. Lösung entsteht β.γ-Diphenyl-buttersäure (S. 683) neben wenig δ-Amino-β.γ-diphenyl-n-valeriansäure (Syst. No. 1907) (A., MC DO., *Am. Soc.* **30**, 1424). Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° in α.β-Diphenyl-glutarsäure über (A., MC DO., *Am. Soc.* **30**, 597).

α.β-Diphenyl-propan-α.γ-dicarbonsäure-γ-äthylester-α-nitril, β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{19}O_2N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Natriumäthylat in eine Mischung von Benzylcyanid und Zimtsäureäthylester unter Eiskühlung (ERLENMEYER jun., *B.* **33**, 2006). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 99—100°. Leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser.

6. ***γ.γ-Diphenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, γ.γ-Diphenyl-brenzweinsäure, Benzhydrylbernsteinsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der γ.γ-Diphenyl-itaconsäure (S. 948) mit überschüssigem 4%igem Natriumamalgam in durch Einleiten von CO_2 neutral zu haltender Lösung, schwieriger in schwefelsaurer Lösung (STOBBE, KOHLMANN, *A.* **308**, 100). Bei der Behandlung von γ.γ-Diphenyl-citraconsäure (S. 949) mit Natriumamalgam (FITTIG, RIECHE, *A.* **330**, 361). Aus γ-Phenyl-paraconsäure

$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$
O ——————— CO

(Syst. No. 2619) und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1905 I**, 1388). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt krystallwasserhaltig zwischen 145° und 180°, wird bei 112° krystallwasserfrei und schmilzt dann bei 180—184° (STO., KO.). F: 175° (Zers.) (EIJK.). Die wasserhaltige und die wasserfreie Säure sind leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform und absol. Äther; aus letzterem krystallisiert die wasserhaltige Säure wieder mit Krystallwasser (STO., KO.). — $Ag_2C_{17}H_{14}O_4$. Flockiger, ziemlich lichtbeständiger, schwer löslicher Niederschlag (STO., KO.). — $CaC_{17}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Schwer lösliches Krystallpulver (STO., KO.). — $BaC_{17}H_{14}O_4 + H_2O$. Flockiger Niederschlag (STO., KO.).

7. ***β-Phenyl-β-[4 oder 2-methyl-2 oder 4-carboxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-β-[4 oder 2-methyl-2 oder 4-carboxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Hinzufügen von Kaliumpermanganatlösung zu β-Phenyl-β-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure (S. 687) in Sodalösung unter Erwärmen, bis die Entfärbung eben eine langsame wird (KARSTEN, *B.* **26**, 1582). — Krystallpulver. F: 252°. Unlöslich in kaltem Benzol und Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Ag_2C_{17}H_{14}O_4$. Flockiger Niederschlag. — $CaC_{17}H_{14}O_4$. Krystalle.

8. ***4.4'-Dimethyl-diphenylmethan-α.α-dicarbonsäure, p.p-Ditolylmalonsäure, 4.4'-Dimethyl-diphenylmalonsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{19}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäuredimethylester (Bd. III, S. 768) und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben p-Tolyltartronsäure-dimethylester (Syst. No. 1142) (GUYOT, ESTEVA, *C. r.* **148**, 565). Aus p-Tolyltartronsäure-dimethylester und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (G., E.). — Nadeln. F: 126,5°.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäurediäthylester (Bd. III, S. 769) und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben p-Tolyltartronsäure-diäthylester (Syst. No. 1142) (GUYOT, ESTEVA, *C. r.* **148**, 565). Aus p-Tolyltartronsäure-diäthylester und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (G., E.). — Prismen. F: 93,5°.

9. ***4-Isopropyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.3')*** $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ oder ***3'-Isopropyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.4), 4-[3-Isopropyl-***

phenyl]-isophthalsäure $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. Bd. V, S. 683 Anm. — *B.* Neben 3-Methyl-4'-isopropyl-diphenyl-carbonsäure-(2) (S. 688) beim Schmelzen von „Retenketon" (Bd. VII, S. 494) oder Retenchinon (Bd. VII, S. 819) mit Kali bei Gegenwart von Bleidioxyd; man zieht mit Wasser aus, säuert an, löst in Äther und behandelt den äther. Rückstand mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff, wobei die Monocarbonsäure nicht esterifiziert, die Dicarbonsäure in ihren Dimethylester übergeführt wird; dieser wird mit alkoh. Kali verseift (Lux, *M.* **29**, 772, 774). — Weiß. F: 247—249° (korr.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $Ag_2C_{17}H_{14}O_4$. Niederschlag. In Wasser unlöslich.

Dimethylester $C_{19}H_{20}O_4 = C_{15}H_{14}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Weißes mikrokrystallinisches Pulver (aus Petroläther). F: 93—95° (korr.) (Lux, *M.* **29**, 774).

10. ***1-Methyl-2-benzal-cyclopentadien-(3.5)-carbonsäure-(3)-[β-propionsäure]-(4), 4-Methyl-ω-phenyl-fulven-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2)*** [1]) $C_{17}H_{16}O_4 = $ $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C:C(CO_2H)$ und $HC:C(CH_3)$ (Ring) $>C:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 12-stdg. Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf eine mit 3 At.-Gew. Natrium versetzte alkoh. Lösung der 4-Methyl-cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) (S. 788) (Duden, Freydag, *B.* **36**, 951). — Tiefrote Nadeln (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei 203°. Schwer löslich in Wasser, Äther, leicht in Aceton, Methylalkohol, Eisessig. — $Ag_2C_{17}H_{14}O_4$. Orangefarbene Flocken.

5. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{18}O_4$.

1. ***α.δ-Diphenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

a) „trans"-α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure. *B.* Neben viel „cis"-Säure bei der Reduktion von Dibenzalbernsteinsäure (S. 959) in einer mit Soda neutralisierten wäßr. Lösung mit überschüssigem Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 (Stobbe, v. Vigier, *B.* **37**, 2665, 2667). — Monokline Säulen (aus Wasser). Schmilzt bei 204° und zersetzt sich bei 207°. Besitzt gleiche Löslichkeit in Wasser wie die „cis"-Säure. Wird von konz. Schwefelsäure direkt mit gelbgrüner Farbe gelöst. — Gibt mit Acetylchlorid das bei 155° schmelzende Anhydrid $C_{18}H_{16}O_3$ (Syst. No. 2483).

b) „cis"-α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure. *B.* s. bei der „trans"-Säure. — Nädelchen. Schmilzt bei 203° unter sofortiger Zersetzung; schwer löslich in Wasser und Chloroform; löst sich in konz. Schwefelsäure anfangs farblos, später tritt Rosafärbung auf (St., v. V.). — Lagert sich bei 8-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 180° in die „trans"-Säure um (St., v. V.). Gibt mit Acetylchlorid das bei 104° schmelzende Anhydrid $C_{18}H_{16}O_3$ (Syst. No. 2483) (St., v. V.).

2. ***[α.δ-Diphenyl-butan]-dicarbonsäure-(2.2'), α.δ-Bis-[2-carboxy-phenyl]-butan*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 1360) mit 4 Tln. 60%iger Jodwasserstoffsäure und 4 Tln. amorphem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 160° (Gabriel, Michael, *B.* **10**, 2208). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 196—198°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. — $Ag_2C_{18}H_{16}O_4$. Unlöslicher Niederschlag.

3. ***β.γ-Diphenyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, β.β'-Diphenyl-adipinsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

a) ***Hochschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Dimethylester (F: 175°) entsteht bei der Reduktion von Zimtsäuremethylester in Äther mit Aluminiumamalgam und Wasser, neben dem isomeren bei 73° schmelzenden β.β'-Diphenyl-adipinsäure-dimethylester und Hydrozimtsäuremethylester; man verseift den Dimethylester durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (Henle, *A.* **348**, 19, 23). — Prismen mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol); verliert bei 105° den Krystallalkohol (H.). Schmilzt gegen 270° (nicht ganz scharf) (H.), schmilzt bei 276° (Jessen, *B.* **39**, 4090). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Eisessig, sonst fast unlöslich (H.). — Liefert bei der Kalischmelze Benzoesäure und Essigsäure (H.). Gibt mit konz. Salpetersäure zwei Dinitro-β.β'-diphenyl-adipinsäuren

[1]) Bezifferung des Fulvens s. Bd. VI, S. 1283, Zeile 2 v. u.

(s. u.) (J.). Gibt mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade Essigsäure-[β.β'-diphenyl-adipinsäure]-anhydrid (H.). — $CaC_{18}H_{16}O_4$. Krystallinischer Niederschlag (J.). — $BaC_{18}H_{16}H_4$ + $3H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (J.).

Dimethylester $C_{20}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus hochschmelzender β.β'-Diphenyl-adipinsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (HENLE, *A.* **348**, 24). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Essigester). F: 175°. Schwer löslich in heißem Äther, Petroläther und Alkohol, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln in der Hitze.

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 114° (JESSEN, *B.* **39**, 4090).

Essigsäure-[β.β'-diphenyl-adipinsäure]-anhydrid $C_{22}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus krystallalkoholfreier β.β'-Diphenyl-adipinsäure und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (HENLE, *A.* **348**, 25). — Weißes Krystallpulver (aus Chloroform durch Petroläther). Schmilzt bei 100—105°, erstarrt dann und schmilzt schließlich wieder bei 235—240° unter Gelbfärbung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Äther, löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, leicht löslich in kaltem Chloroform; unlöslich in kalter Soda. — Verliert beim Aufbewahren, namentlich im Vakuum, Essigsäureanhydrid. Gibt beim Kochen mit Wasser hochschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure und Essigsäure.

x.x-Dinitro-β.β'-diphenyl-adipinsäure vom Schmelzpunkt 318° $C_{18}H_{16}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{14}(CO_2H)_2$. *B.* Aus der hochschmelzenden β.β'-Diphenyl-adipinsäure durch konz. Salpetersäure, neben x.x-Dinitro-β.β'-diphenyl-adipinsäure vom Schmelzpunkt 218° (JESSEN, *B.* **39**, 4091). — F: 318°.

x.x-Dinitro-β.β'-diphenyl-adipinsäure vom Schmelzpunkt 218° $C_{18}H_{16}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{14}(CO_2H)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 218° (JESSEN, *B.* **39**, 4091).

Diäthylester der bei 218° schmelzenden x.x-Dinitro-β.γ-diphenyl-adipinsäure $C_{22}H_{24}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{14}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Hellgelbe Nadeln. F: 169—172° (JESSEN, *B.* **39**, 4092).

b) ***Niedrigschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Dimethylester (F: 73°) entsteht bei der Reduktion von Zimtsäuremethylester in Äther mit Aluminiumamalgam und Wasser, neben dem Dimethylester der hochschmelzenden β.β'-Diphenyl-adipinsäure und Hydrozimtsäuremethylester; man verseift den Dimethylester mit methylalkoholischem Kali (HENLE, *A.* **348**, 19, 28). — Krystalle (aus Wasser). F: 169—170°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, kaum in Benzol.

Dimethylester $C_{20}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der niedrigschmelzenden β.β'-Diphenyl-adipinsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (HENLE, *A.* **348**, 29). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus heißem Ligroin + Petroläther). F: 73°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

4. ***β.γ-Diphenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α.α'-Dimethyl-α.α'-diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Dinitril $C_{18}H_{16}N_2 = NC \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von 1 At.-Gew. Natrium, gelöst in der 10-fachen Menge Methylalkohol, und 1 At.-Gew. Jod, gelöst in Äther, auf α-Phenyl-propionitril (S. 525) (CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 289). — Krystalle (aus Alkohol). F: 227°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

5. ***γ-Phenyl-γ-tolyl-propan-α.β-dicarbonsäure, γ-Phenyl-γ-tolyl-brenzweinsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Phenyl-paraconsäure $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ \quad\; O \text{———————} CO \end{array}$ (Syst. No. 2619) und Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1905** I, 1388). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150—153° (Zers.).

6. ***3-Methyl-4'-isopropyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure*** oder ***4'-Methyl-3-isopropyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4'-Methyl-3-isopropyl-diphensäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Bd. V, S. 683 Anm.

Mononitril $C_{18}H_{17}O_2N = NC \cdot C_{16}H_{16} \cdot CO_2H$. *B.* Aus Retenchinon-monoxim (Bd. VII, S. 820) in Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4314). — Krystalle (aus Benzol). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Alkalien.

6. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{20}O_4$.

1. ***a.γ-Di-m-tolyl-propan-β.β-dicarbonsäure, m.m-Ditolubenzylmalonsäure, m.m-Dixylylmalonsäure*** $C_{19}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben m-Xylylmalonsäure-diäthylester aus Natriummalonsäurediäthylester und m-Xylylbromid (Bd. V, S. 374); man verseift mit alkoh. Kali (POPPE, *B.* **23**, 109).

Dimethylester $C_{21}H_{24}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht das Kaliumsalz der Säure mit Methyljodid (P.). — Krystalle (aus Benzol). F: 122°.

2. ***γ-Phenyl-γ-[x-äthyl-phenyl]-propan-a.β-dicarbonsäure, γ-Phenyl-γ-[x-äthyl-phenyl]-brenzweinsäure*** $C_{19}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Phenyl-paraconsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ / O —— CO (Syst. No. 2619) und Äthylbenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1905** I, 1388). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 135—140° (Zers.).

3. ***2.3.2'.3'- oder 3.4.3'.4'-Tetramethyl-diphenylmethan-a.a-dicarbonsäure, Bis-[2.3- oder 3.4-dimethyl-phenyl]-malonsäure, 2.3.2'.3' oder 3.4.3'.4'-Tetramethyl-diphenylmalonsäure*** $C_{19}H_{20}O_4 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2C(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{21}H_{24}O_4 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht analog dem entsprechenden Diäthylester. — Krystalle. F: 135° (GUYOT, ESTEVA, *C. r.* **148**, 565).

Diäthylester $C_{23}H_{28}O_4 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäure-diäthylester (Bd. III, S. 769) und o-Xylol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben o-Xylyltartronsäure-diäthylester (Syst. No. 1143) (GUYOT, ESTEVA, *C. r.* **148**, 565). Aus o-Xylyltartronsäure-diäthylester und o-Xylol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (G., E.). — Prismen. F: 67°.

7. α.ζ-Diphenyl-hexan-β.ε-dicarbonsäure, α.α'-Dibenzyl-adipinsäure $C_{20}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der niedrigschmelzenden Form beim Erhitzen von a.a'-Dibenzyl-a.a'-dicarboxy-adipinsäure (S. 1004) auf 200°; man isoliert die Säuren in Form ihrer Bariumsalze; die aus dem Gemisch der Bariumsalze durch Salzsäure abgeschiedenen Säuren werden durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig getrennt und dann durch wiederholte Krystallisation aus Toluol gereinigt (LEAN, *Soc.* **65**, 1021). — Krystalle (aus Eisessig). F: 211—213°. Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig und in kochendem Toluol. — $Ag_2C_{20}H_{20}O_4$. Niederschlag.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* s. bei der hochschmelzenden Form. — Sechsseitige Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 152°; leicht löslich in kaltem Eisessig und heißem Toluol (L., *Soc.* **65**, 1022). — $Ag_2C_{20}H_{20}O_4$. Niederschlag.

8. α.η-Diphenyl-heptan-β.ζ-dicarbonsäure, α.α'-Dibenzyl-pimelinsäure $C_{21}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

B. Beim Erhitzen von a.η-Diphenyl-heptan-β.β.ζ.ζ-tetracarbonsäure (S. 1004) auf 200—220° (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* **59**, 846). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 120°; leicht löslich in heißem Benzol, in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (PE., PR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,8 \times 10^{-5}$ (WALKER, *Soc.* **61**, 702). — $BaC_{21}H_{22}O_4 + 3H_2O$. Tafeln. In kaltem Wasser löslicher als in heißem (PE., PR.).

9. α.ϑ-Diphenyl-octan-δ.ε-dicarbonsäure, α.α'-Bis-[γ-phenyl-propyl]-bernsteinsäure $C_{22}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a.a'-Bis-[a.β-dibrom-γ-phenyl-propyl]-bernsteinsäure (?) $C_{22}H_{22}O_4Br_4 = HO_2C \cdot CH(CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus a.a'-Bis-[γ-phenyl-a-propenyl]-bernsteinsäure(?) (S. 961) und Brom in Äther (FITTIG, BATT, *A.* **331**, 172). — Nadeln (aus Äther). F: 201°. Löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, unlöslich in Ligroin. — Natriumamalgam bildet a.a'-Bis-[γ-phenyl-a(?)-propenyl]-bernsteinsäure zurück.

10. α.δ-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-butan-β.γ-dicarbonsäure, α.α'-Dicuminyl-bernsteinsäure $C_{24}H_{30}O_4 = HO_2C \cdot CH[CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$.

B. Aus a.δ-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäure (S. 961) oder aus Iso-[a.δ-bis-(4-isopropyl-phenyl)-fulgensäure] (S. 962) bei der Reduktion mit Natriumamalgam (STOBBE, *A.* **380**, 65). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 220°. — Konz. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe.

9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Fluoren-dicarbonsäure-(1.7) $C_{15}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer schwach alkal. Lösung von Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) (Syst. No. 1345) mit Natriumamalgam (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 161). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig. — Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Fluoren. — $Ag_2C_{15}H_8O_4$. Niederschlag.

CO_2H, CH_2, $\cdot CO_2H$

2. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***Stilben-α.α'-dicarbonsäure, α.β-Diphenyl-äthylen-α.β-dicarbonsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***cis-Form, Diphenylmaleinsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \\ \Vert \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. RÜGHEIMER, *B.* 15, 1627. — *B.* Das Anhydrid der Diphenylmaleinsäure (Syst. No. 2484) entsteht in geringer Menge, neben viel Benzoesäure und Harz, durch Einw. von Brom auf Phenylessigsäure bei 230—240° (REIMER, *B.* **13**, 747). Das Anhydrid gibt mit alkoh. Kali, Kalkmilch usw. die Salze der Diphenylmaleinsäure (REI., *B.* **13**, 744). Der Diäthylester entsteht neben Diphenylfumarsäureester bei der Einw. von Natrium auf Phenylbromessigsäure-äthylester in Äther; man verseift die Ester mit heißer konz. Kalilauge (RÜG., *B.* **15**, 1626). Die Säure bezw. ihr Anhydrid entstehen ferner: Beim Kochen von Phenylbromacetonitril mit alkoh. Kali (REI., *B.* **14**, 1800) neben Harz und Benzoesäure (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* **259**, 63). Neben Benzaldehyd beim Erhitzen von Mandelsäure unter 500 mm Druck auf 100—190° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 120; vgl. auch SAVARIAU, *C. r.* **146**, 297). Beim Schmelzen von Diphenylfumarsäure (RÜG., *B.* **15**, 1627). Beim Behandeln von 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) (F: 110°) (Bd. VII, S. 507) mit Natriumhypobromitlösung (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 132). Neben Diphenylfumarsäure beim Behandeln von 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-essigsäure-(1) (Syst. No. 1301) (J., MURRAY, *Soc.* **71**, 152) oder von 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1) (Anhydroacetonbenzil-β-carbonsäure, Syst. No. 1419) (J., L., *Soc.* **71**, 142) mit Natriumhypobromitlösung. — Die freie Säure ist nicht bekannt; aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid (REI., *B.* **13**, 744). — Das Calciumsalz liefert beim Glühen mit CaO Stilben (REI., *B.* **13**, 744). — $AgC_{16}H_{11}O_4$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen in Ag_2O, H_2O und Anhydrid (REI., *B.* **13**, 744). — $Ag_2C_{16}H_{10}O_4$. Amorph. Unlöslich in Wasser (REI., *B.* **13**, 744). — Bariumsalz. Krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag (REI., *B.* **13**, 744).

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Diphenylmaleinsäure mit Äthyljodid in Alkohol (REIMER, *B.* **13**, 745). Aus Diphenylmaleinsäureanhydrid mit Äthylalkohol und HCl (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* **259**, 65). Eine weitere Bildung s. bei Diphenylmaleinsäure. — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 54° (REI.). Nicht destillierbar (REI.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und CS_2 (REI.).

Dinitril, α.α'-Dicyan-stilben $C_{16}H_{10}N_2 = NC\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Zur Frage der Konfiguration vgl. CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 301. — *B.* Neben geringen Mengen eines Isomeren (F: 242°) und viel Harz bei der Einw. von Brom auf Benzylcyanid bei 170° (REIMER, *B.* **13**, 742; **14**, 1797). Neben Phenylbromacetonitril (S. 453) aus Benzylcyanid und Bromcyan bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **36**, 2652). Beim Eintröpfeln einer Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in der 10-fachen Menge absol. Alkohol in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid in Alkohol und einer äther. Lösung von 2 At.-Gew. Jod (CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 288). Beim Stehen von Phenylchloracetonitril (S. 450) mit alkoh. Natriumäthylat (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1680). Aus Phenylbromacetonitril beim Erhitzen auf 160—170° oder besser beim Kochen mit $^1/_3$ Tl. KCN und Alkohol (REI., *B.* **14**, 1798). In geringer Menge aus Phenylnitroacetonitril (S. 457) durch Destillieren mit Wasserdampf oder Behandeln des Natriumsalzes mit alkoh. Salzsäure (W. WISLICENUS, ENDRES, *B.* **35**, 1758, 1761). Beim Erhitzen der Verbindung $C_8H_5NS_2$ (vielleicht Dithiooxanil) (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) mit elektrolytisch gefälltem Kupfer im Vakuum auf 150—160° (SSABANEJEW, RAKOWSKI, Ж. **35**, 464; *C.* **1903 II**, 493). Beim Eintröpfeln von Natriumäthylatlösung in ein Gemisch aus α.α'-Dicyan-dibenzyl (vom Schmelzpunkt 239°) (S. 932) in Alkohol und äther. Jodlösung (CH., KN., *B.* **25**, 288, 300). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von α.α'-Dicyan-dibenzyl (F: 239°) in Gegenwart von Palladium

bei 100—110 mm Druck auf 230—250° (Kn., Bergdolt, *B.* **36**, 2861). — Blättchen (aus Benzol, Eisessig oder Alkohol). F: 157° (Ss., Ra.), 158° (Rei., *B.* **13**, 743), 158—159° (W., E.), 160° (v. Braun). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem und in Äther, Benzol, CS_2 und besonders in Chloroform (Rei., *B.* **13**, 743). — Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in saurer Lösung oder mit Zink und Salzsäure in α.α'-Dicyan-dibenzyl über (Rei., *B.* **13**, 747; **14**, 1799, 1806). Gibt bei der Einw. von alkoh. Kali in der Kälte Diphenylmaleinsäureimid (Syst. No. 3226) (Rei., *B.* **14**, 1800). Wird durch Kochen mit alkoh. Kali und Ansäuern des Produktes in Diphenylmaleinsäureanhydrid übergeführt; daneben entstehen kleine Mengen von Blausäure und Benzoesäure (Rei., *B.* **13**, 743, 746). Auch durch Stehenlassen der Lösung in konz. Schwefelsäure (Mendelssohn-Bartholdy, *B.* **40**, 4406), oder durch Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 185° (Heller, *A.* **358**, 355) erfolgt Bildung von Diphenylmaleinsäureanhydrid.

b) ***trans-Form, Diphenylfumarsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \\ HO_2C\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben Diphenylmaleinsäure-diäthylester beim Eintragen von Natrium in eine äther. Lösung von Phenylbromessigsäure-äthylester; man verseift die gebildeten Ester durch konz. Kalilauge, fällt mit Salzsäure und krystallisiert die freien Säuren aus Alkohol um, wobei sich zunächst Diphenylmaleinsäureanhydrid ausscheidet; die Mutterlauge wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag mit Benzol (welches Diphenylmaleinsäureanhydrid aufnimmt) ausgekocht und dann aus Eisessig umkrystallisiert (Rügheimer, *B.* **15**, 1626). Die Säure entsteht neben Diphenylmaleinsäure bei der Oxydation von 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-essigsäure-(1) (Syst. No. 1301) (Japp, Murray, *Soc.* **71**, 152) oder von 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1) (Anhydroacetonbenzil-β-carbonsäure) (Syst. No. 1419) (Japp, Lander, *Soc.* **71**, 142) mit Natriumhypobromitlösung. — Farblose Krystalle (aus Eisessig), Nadeln (aus Essigester durch Benzol). Schmilzt bei 260° (R.), schnell erhitzt bei 276° (J., L.), bei 271° (J., M.), dabei in H_2O und Diphenylmaleinsäureanhydrid zerfallend (R.; J., L.).

c) ***Substitutionsprodukte der Stilben-α.α'-dicarbonsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C(C_6H_5){:}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$, ***von denen nicht feststeht, ob sie sterisch zur Diphenylmaleinsäure oder Diphenylfumarsäure gehören.***

4.4'-Dibrom-stilben-α.α'-dicarbonsäure-dinitril, 4.4'-Dibrom-α.α'-dicyan-stilben, Bis-[4-brom-phenyl]-maleinsäure (?)-dinitril $C_{16}H_8N_2Br_2 = NC\cdot C(C_6H_4Br){:}C(C_6H_4Br)\cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitril (S. 458) beim Erhitzen in Benzol oder Äther bis zum Aufhören der Entwicklung von Stickoxyden (Wislicenus, Elvert, *B.* **41**, 4126). Fast quantitativ durch Übergießen des Natriumsalzes des [4-Brom-phenyl]-isonitroacetonitrils mit verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (W., E., *B.* **41**, 4126). Beim Erhitzen des α-Nitro-α.α'-bis-[4-brom-phenyl]-bernsteinsäure-dinitrils (S. 933) über den Schmelzpunkt (W., E., *B.* **41**, 4125). — Fast farblose Prismen (aus Benzol). F: 214—215°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Wird durch warmes 10%iges alkoh. Kali unter NH_3-Entwicklung verseift; beim Ansäuern erhält man Bis-[4-brom-phenyl]-maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2484).

2.2'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure $C_{16}H_{10}O_8N_2 = HO_2C\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2){:}C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinitril entsteht bei der Einw. von äther. Jodlösung und Natriummethylat auf 2-Nitro-benzylcyanid in Methylalkohol; man erhitzt das Dinitril mit 20 Tln. Eisessig und 2 Tln. konz. Salzsäure 5—6 Stdn. auf 190° und löst das so entstehende Amid in heißer verd. Natronlauge (Heller, *A.* **332**, 259, 283, 284). Aus 2-Nitro-mandelsäure-nitril und verd. Alkali (H., Amberger, *B.* **37**, 948) in geringer Menge, neben der als Hauptprodukt entstehenden 2-Nitroso-benzoesäure (H., *B.* **39**, 2335). — Wasserhelle Rhomboeder (aus Alkohol + Wasser). Beginnt bei 232° sich zu färben und zu sintern, ist bei 237,5° schwarz und schmilzt unter Aufschäumen (H., *A.* **332**, 285). Schwer löslich in Toluol, leichter in Eisessig, Aceton (H., *A.* **232**, 285). — Liefert durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, Lösen des Produktes in Alkali und Fällen mit Säure 2.2'-Azoxystilben-α.α'-dicarbonsäure-anhydrid $ON_2\langle\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CO \\ \| \\ C_6H_4\cdot C\cdot CO \end{matrix}\rangle O$ (Syst. No. 4571) (H., *A.* **358**, 351, 361).

2.2'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure-dinitril, 2.2'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben $C_{16}H_8O_4N_4 = NC\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2){:}C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig oder Toluol). Beginnt bei 210° sich zu färben, ist bei 265° braun und erweicht allmählich bei höherem Erhitzen (H., *A.* **332**, 283). Schwer löslich in Alkohol, Äther, leichter in Aceton, Pyridin, Eisessig und Toluol. — Wird von salzsaurer $SnCl_2$-Lösung zu 2.2'-Diamino-α.α'-dicyan-stilben (Syst. No. 1908) reduziert. Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 190° erfolgt Verseifung zum Amid, das durch heiße verd. Natronlauge in 2.2'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure übergeführt wird.

3.3'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure-dinitril, 3.3'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben $C_{16}H_8O_4N_4$ = $NC\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2):C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 3-Nitro-benzylcyanid in Methylalkohol mit äther. Jodlösung und dann mit Natriummethylatlösung (H., *A.* **358**, 358). — Stäbchen oder sechsseitige Plättchen. F: 233°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig, ziemlich leicht in heißem Aceton. — Liefert bei der Reduktion in Eisessig mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 3.3'-Diamino-α.α'-dicyan-stilben. Durch Erhitzen mit Eisessig + konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 185—190°, Lösen des Produktes in heißer Natronlauge und Ansäuern erhält man 3.3'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure-anhydrid (Syst. No. 2484).

4.4'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure-dinitril, 4.4'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben $C_{16}H_8O_4N_4$ = $NC\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2):C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von äther. Jodlösung und Natriummethylat auf 4-Nitro-benzylcyanid in Methylalkohol (H., *A.* **332**, 258, 279). — Gelbliche Prismen (aus Aceton). F: 268—269°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Amylalkohol, Äther und Chloroform. In alkoh. Kalilauge mit blauroter, in Natriummethylatlösung mit violetter Farbe löslich. — Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung zu 4.4'-Diamino-α.α'-dicyan-stilben reduziert. Durch Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 185—190° entsteht 4.4'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure-anhydrid (Syst. No. 2484).

2. ***Stilben-2.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-äthylen-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{16}H_{12}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Stilben-2.α-dicarbonsäure-α-nitril, α-Cyan-stilben-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylcyanid-o-carbonsäure und Benzaldehyd in Gegenwart von 30%iger Natronlauge (GYR, *B.* **40**, 1201). — Prismen (aus wäßr. Alkohol), Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 163° unter Braunfärbung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, warmem Eisessig und Chloroform, schwer in warmem Benzol und Äther, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Liefert mit Brom in Sodalösung 4-Brom-3-phenyl-4-cyan-dihydroisocumarin $C_6H_4<{CBr(CN)\cdot CH\cdot C_6H_5 \atop CO\text{———}O}$ (Syst. No. 2619). — $AgC_{16}H_{10}O_2N$. Nadeln (aus siedendem Wasser). Ziemlich lichtbeständig. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Stilben-2.α-dicarbonsäure-2-äthylester-α-nitril, α-Cyan-stilben-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{18}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Cyan-stilben-carbonsäure-(2) mit Äthyljodid + alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 100° (GYR, *B.* **40**, 1203). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (GYR; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 197). F: 62,5° (G.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (G.). — Gibt mit Brom in Chloroform 4-Brom-3-phenyl-4-cyan-dihydroisocumarin (G.).

Stilben-2.α-dicarbonsäure-dinitril, 2.α-Dicyan-stilben $C_{16}H_{10}N_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch 25 Minuten langes Erhitzen von o-Cyan-benzylcyanid mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Piperidin auf 150° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **31**, 1582). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 125,5°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, sehr leicht in Benzol und Eisessig. — Spaltet beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure langsam Benzaldehyd ab.

2'-Chlor-stilben-2.α-dicarbonsäure-α-nitril, 2'-Chlor-α-cyan-stilben-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{10}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylcyanid-o-carbonsäure und 2-Chlor-benzaldehyd in Gegenwart von 10%iger Natronlauge und etwas Alkohol (GYR, *B.* **40**, 1211). — Prismen mit Pyramidenflächen (aus absol. Alkohol). F: 182° (Rotfärbung). Leicht löslich in Aceton, weniger in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe. — $NaC_{16}H_9O_2NCl + 3H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

3'-Chlor-stilben-2.α-dicarbonsäure-α-nitril, 3'-Chlor-α-cyan-stilben-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{10}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylcyanid-o-carbonsäure und 3-Chlor-benzaldehyd in Gegenwart von 10%iger Natronlauge und einigen Tropfen Alkohol (GYR, *B.* **40**, 1212). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, weniger in Eisessig, Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — $NaC_{16}H_9O_2NCl + 3H_2O$. Prismen mit Pyramidenflächen. Leicht löslich in Wasser.

4'-Chlor-stilben-2.α-dicarbonsäure-α-nitril, 4'-Chlor-α-cyan-stilben-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{10}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylcyanid-o-carbonsäure und 4-Chlor-benzaldehyd in 10%iger Natronlauge und einigen Tropfen Alkohol (GYR, *B.* **40**, 1212). — F: 181—182° (Rotfärbung). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, warmem Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und CS_2. — $NaC_{16}H_9O_2NCl + 4H_2O$. Blättchen. F: ca. 90°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absol. Alkohol, löslich in siedendem Benzol.

2'-Nitro-stilben-2.α-dicarbonsäure $C_{16}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und neutralem homophthalsaurem Kalium in Gegenwart von Acetanhydrid (PSCHORR, *B.* **39**, 3115). — Prismen (aus Alkohol). F: 229° (korr.). — Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat + Ammoniak 2'-Amino-stilben-2.α-dicarbonsäure (Syst. No. 1903).

2'-Nitro-stilben-2.α-dicarbonsäure-α-nitril, 2'-Nitro-α-cyan-stilben-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylcyanid-o-carbonsäure und 2-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von 30%iger Natronlauge (mäßige Kühlung) (GYR, *B.* **40**, 1210). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. Löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol; löslich in kalter verd. Sodalösung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid in alkoh. Lösung 2'-Amino-α-cyan-stilben-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1908). — $NaC_{16}H_9O_4N_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ba(C_{16}H_9O_4N_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

3. ***Stilben-dicarbonsäure-(2.2'), α.β-Bis-[2-carboxy-phenyl]-äthylen*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot C_6H_4 \cdot CO}$ (mit O-Brücke) (Syst. No. 2619) mit 2—3 Tln. KCN auf 215°; man löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Salzsäure (HASSELBACH, *A.* **243**, 258). — Mikroskopische Nadeln (aus 80%iger Essigsäure). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 263—264°. Bei langsamem Erhitzen erfolgt bereits bei 250° teilweise Verflüssigung, wobei die Stilbendicarbonsäure sich in das isomere 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid umwandelt. Sehr wenig löslich in kalter 80%iger Essigsäure. — Wird von konz. Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 160° in Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') umgewandelt. — $Ag_2C_{16}H_{10}O_4$. Flockiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Stilben-dicarbonsäure-(2.2') mit Äthyljodid in Alkohol im Wasserbade (H., *A.* **243**, 262). — Nädelchen. F: 79—80°. Außerordentlich löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol.

4.4'-Dinitro-stilben-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{10}O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure (S. 471) in 30 ccm 10%iger Sodalösung mit 100 ccm einer 9,4% aktives Chlor enthaltenden Natriumhypochloritlösung und 25 ccm 33%iger Natronlauge und erhitzt schnell zum Sieden (GREEN, BADDILEY, *Soc.* **93**, 1724). — Gelbliche Krystalle (aus Kresol). F: 288—291° (Zers.). — Entfärbt Permanganatlösung sofort. Gibt mit alkal. Phenylhydrazinlösung Rotfärbung.

Dinitril, 4.4'-Dinitro-2.2'-dicyan-stilben $C_{16}H_8O_4N_4 = NC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Man fügt zur Lösung von 10 g 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure-nitril in 30 ccm Pyridin und 300 ccm Alkohol 160 ccm einer 4,75% aktives Chlor enthaltenden Natriumhypochloritlösung und 60 ccm konz. wäßr. Natronlauge (G., DAVIES, HORSFALL, *Soc.* **91**, 2082). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 258° (Zers.). — Entfärbt Permanganatlösung sofort. In kalter alkoh. Lösung erzeugt Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkali Blaufärbung.

4. ***β.β-Diphenyl-äthylen-α.α-dicarbonsäure, Diphenylmethylenmalonsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, β.β-Diphenyl-α-cyan-acrylsäure, β-Phenyl-α-cyan-zimtsäure $C_{16}H_{11}O_2N = (C_6H_5)_2C:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben β-Phenyl-zimtsäure-nitril bei der Einw. von wäßr. konz. Kalilauge auf in wenig absol. Alkohol suspendierten α-Brom-β.β-diphenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester unter Eiskühlung (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 343). — Nadeln. F: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin und siedendem Wasser. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kaliumhydroxyd entstehen β-Phenyl-zimtsäure-nitril und β-Phenyl-zimtsäure.

5. ***Dicarbonsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Man zersetzt Isocumarin (Syst. No. 2464) durch Erwärmen mit Sodalösung bis zur Auflösung und erhitzt die durch Ansäuern ausgefällte Säure $(HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH)_2O$ (?) (Syst. No. 1081) mit einer Lösung von 10 Tln. KOH in möglichst wenig Wasser auf 180—200° (BAMBERGER, FREW, *B.* **27**, 211). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Alkohol. — $Ag_2C_{16}H_{10}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{14}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Dicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_4$ mit Äthyljodid in Äther (BAMBERGER, FREW, *B.* **27**, 212). — Dickes Öl.

3. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{14}O_4$.

1. ***β.γ-Diphenyl-α-propylen-α.α-dicarbonsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):C(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, β.γ-Diphenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester, β-Phenyl-β-benzyl-α-cyan-acrylsäure-äthylester $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5 g Desoxybenzoin und 2,9 g Cyanessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat (aus 0,2 g Natrium) in alkoh. Lösung (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 549). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 163°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Wasser.

2. ***4'-Methyl-stilben-2.α-dicarbonsäure, α-[2-Carboxy-phenyl]-β-p-tolyl-äthylen-α-carbonsäure, α-[2-Carboxy-phenyl]-β-p-tolyl-acrylsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4'-Methyl-stilben-2.α-dicarbonsäure-α-nitril, 4'-Methyl-α-cyan-stilben-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylcyanid-o-carbonsäure und p-Toluylaldehyd in absol.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat (GYR, *B.* **40**, 1206). — Nadeln. F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in kalter verd. Sodalösung. Löslich in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Gibt beim Erhitzen bis 20° über den Schmelzpunkt das Lacton $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CN)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ CO\text{——}O\end{smallmatrix}$ oder $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ CO>O\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2619). Gibt mit Brom in Sodalösung oder in Chloroformlösung 4-Brom-3-p-tolyl-4-cyan-dihydroisocumarin (Syst. No. 2619). — $AgC_{17}H_{12}O_2N$. Weißer Niederschlag.

3. ***γ.γ-Diphenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-bernsteinsäure, γ.γ-Diphenyl-itaconsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation des Benzophenons mit Bernsteinsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat in Äther und Verseifen des entstandenen Monoäthylesters mit Barytwasser oder Natronlauge (STOBBE, *A.* **282**, 318; **308**, 90, 94). Aus Diphenylcitraconsäureanhydrid $\begin{smallmatrix}(C_6H_5)_2CH\cdot C\text{—}CO\\ CH\cdot CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2484) durch siedende Natronlauge oder durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 200° (FITTIG, RIECHE, *A.* **330**, 359). — Nadeln, Prismen oder Schüppchen (aus Wasser). Aus Benzol Nadeln mit 1 Mol. C_6H_6 auf 2 Mol. Säure, aus Äther Krystalle mit 1 Mol. $C_4H_{10}O$ auf 1 Mol. Säure (ST., *A.* **308**, 95). Schmilzt bei 168—169° unter starker Zersetzung, erweicht manchmal schon bei 90° (ST., *A.* **308**, 95). Kaum flüchtig mit Wasserdampf (ST., *A.* **308**, 96). — Gibt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 204° die metastabile Modifikation des Benzophenons (s. Bd. VII, S. 412), beim Erhitzen unter vermindertem Druck (10—20 mm) auf 170—180° Diphenylitaconsäureanhydrid (Syst. No. 2484) und Diphenylcitraconsäureanhydrid (F., *A.* **330**, 353). Die Bildung von Diphenylitaconsäureanhydrid erfolgt auch bei der Einw. von Acetylchlorid (ST., KOHLMANN, *A.* **308**, 98). Diphenylitaconsäure wird durch Oxydation mit 2%iger schwach alkal. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte hauptsächlich in Benzophenon, Benzoesäure, Essigsäure und Oxalsäure übergeführt (ST., *A.* **308**, 102). Wird durch überschüssiges Natriumamalgam in γ.γ-Diphenyl-brenzweinsäure übergeführt (ST., KO., *A.* **308**, 100). Durch Einw. von Brom in Wasser entsteht β-Brom-γ.γ-diphenyl-paraconsäure $\begin{smallmatrix}H_2C\text{——}CBr\cdot CO_2H\\ OC\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2619) (ST., NOETZEL, *A.* **308**, 104). Durch Eintragen in konz. Schwefelsäure bei 10° entstehen [3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-essigsäure (Syst. No. 1301) und das Lacton der [1-Oxy-3-oxo-1-phenyl-hydrindyl-(2)]-essigsäure (Syst. No. 2484) (ST., VIEWEG, *B.* **35**, 1728). Wird durch Kochen mit konz. Natronlauge nicht verändert (FI., RI., *A.* **330**, 353). — $Na_2C_{17}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Körner (aus Wasser durch Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser (ST., *A.* **308**, 96). — $Ag_2C_{17}H_{12}O_4$. Lichtbeständiger Niederschlag (ST., *A.* **308**, 97). — $CaC_{17}H_{12}O_4$. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (ST., *A.* **308**, 97). — $BaC_{17}H_{12}O_4$. Schuppen. Sehr wenig löslich in Wasser (ST., *A.* **308**, 97).

γ.γ-Diphenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure-β-äthylester, γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-β-äthylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Kondensation von 100 g Benzophenon mit 95 g Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von 74,6 g alkoholfreiem Natriumäthylat in absol. Äther; man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und fällt die wäßr. Lösung durch verd. Schwefelsäure (STOBBE, *A.* **308**, 89). — Prismen (aus CS_2). F: 124,5—125,5°; löslich in etwa 1500 Tln. kaltem und etwa 500 Tln. warmem Wasser; unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol

(ST., *A.* **282**, 318). — Liefert durch Einw. von Brom in Wasser β-Brom-γ.γ-diphenyl-paraconsäure-äthylester (Syst. No. 2619) (ST., *A.* **308**, 92). — $NaC_{19}H_{17}O_4$. Nadeln (aus warmem wasserhaltigem Äther) (ST., *A.* **308**, 91). — $AgC_{19}H_{17}O_4$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (ST., *A.* **282**, 319). — $Ca(C_{19}H_{17}O_4)_2$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser (ST., *A.* **308**, 91). — $Ba(C_{19}H_{17}O_4)_2$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser (ST., *A.* **282**, 318).

γ.γ-Diphenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure-diäthylester, γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der γ.γ-Diphenyl-itaconsäure oder ihres Monoäthylesters (S. 948) (STOBBE, *B.* **30**, 94; *A.* **308**, 97). — Prismen (aus Petroläther). Triklin (WALKER, *A.* **308**, 98). F: 44—45°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, weniger leicht in Petroläther (ST., *A.* **308**, 98). — Läßt sich durch Behandlung mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Alkohol in Triphenylfulgensäure $(C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$ (S. 968) überführen (ST., *B.* **30**, 95; *C.* **1900** II, 562; *A.* **380**, 102; ST., KOHLMANN, NAOÚM, *B.* **37**, 2657); ähnlich lassen sich erhalten mit 4-Chlor-benzaldehyd α.α-Diphenyl-δ-[4-chlor-phenyl]-fulgensäure (ST., KO., *A.* **380**, 104), mit den drei Nitrobenzaldehyden die entsprechenden α.α-Diphenyl-δ-nitrophenyl-fulgensäuren (ST., KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4081), mit p-Toluylaldehyd α.α-Diphenyl-δ-p-tolyl-fulgensäure (ST., KO., *B.* **37**, 2660), mit Cuminol α.α-Diphenyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäure (ST., KO., *B.* **37**, 2661), mit 2- bezw. 4-Methoxy-benzaldehyd die entsprechenden α.α-Diphenyl-δ-methoxyphenyl-fulgensäuren (Syst. No. 1154) (ST., NETTEL, BENARY, *B.* **39**, 764, 767), mit Furfurol α.α-Diphenyl-δ-furyl-(2)-fulgensäure (Syst. No. 2605) (ST., ECKERT, *B.* **38**, 4078) mit Benzophenon Tetraphenylfulgensäure (ST., LENZNER, *B.* **38**, 3681), mit Diphenylenketon α.α-Diphenyl-δ-diphenylen-fulgensäure (S. 971) (ST., BADENHAUSEN, HENNICKE, WAHL, *A.* **380**, 123, 128). Die Einw. von Zimtaldehyd in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung führt zu der Säure $C_{26}H_{22}O_5$ (s. u.) (ST., BENARY, SEYDEL, *A.* **380**, 114).

Säure $C_{26}H_{22}O_5$, Hydrat der α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgensäure $(C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 + H_2O$ oder δ-Oxy-α.α.ζ-triphenyl-α.ε-hexadien-β.γ-dicarbonsäure $(C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Zimtaldehyd und γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (ST., BE., SEY., *A.* **380**, 114). — Hellgelber Niederschlag. Verliert bei 105° 1 Mol. H_2O und geht in die α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgensäure (S. 970) über. Sintert bei schnellem Erhitzen bei 150—160° und schmilzt bei ca. 200°. — Liefert bei längerem Erhitzen auf 105° oder bei der Einw. von Acetylchlorid α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgid (Syst. No. 2488). Mit sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung entstehen Benzaldehyd bezw. Benzoesäure, Benzophenon und Oxalsäure. — $Na_2C_{26}H_{20}O_5$ (bei 120°). Gelbe Krystalle (aus Wasser). — $Ag_2C_{26}H_{20}O_5$. Gelblicher Niederschlag. Verliert bei 110° kein Wasser.

4. ***γ.γ-Diphenyl-α-propylen-α.β-dicarbonsäure, Benzhydrylmaleinsäure, γ.γ-Diphenyl-citraconsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2484) entsteht neben Diphenylitaconsäureanhydrid beim Erhitzen von γ.γ-Diphenyl-itaconsäure unter 10—20 mm Druck auf 170—180°; man erhält die Säure durch Lösen des Anhydrids in warmer Sodalösung und Ausfällen mit verd. Salzsäure (FITTIG, RIECHE, *A.* **330**, 354, 357). — Nadeln (aus warmem Äther durch Ligroin). F: 105—115° (Zers.). Leicht löslich in Äther, löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser und CS_2. — Spaltet sich leicht in Wasser und Anhydrid. Geht durch Natriumamalgam in γ.γ-Diphenyl-brenzweinsäure über. — $Ag_2C_{17}H_{12}O_4$. — $CaC_{17}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Nadeln. — $BaC_{17}H_{12}O_4 + 3^1/_2H_2O$. Säulen. Schwer löslich in Wasser.

4. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{16}O_4$.

1. ***β.δ-Diphenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-styryl-isobernsteinsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Dimethylester entsteht durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cinnamalmalonsäure-dimethylester in siedendem Äther; man verseift den Ester in alkoh. Lösung mit kalter konz. Kalilauge (REIMER, *Am.* **38**, 230). — Nadeln (aus Wasser). F: 166° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser, schwer in siedendem Ligroin und kaltem Wasser. — Spaltet schon beim Kochen mit Wasser etwas CO_2 ab. Geht beim Erhitzen auf 175° unter Abspaltung von CO_2 in β-Phenyl-γ-benzal-buttersäure (S. 703) über. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Benzoesäure und β-Phenyl-äthan-α.α.β-tricarbonsäure $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$. — $K_2C_{18}H_{14}O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser durch Alkohol).

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Äther), Prismen (aus Alkohol). F: 94°; löslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol (R., *Am.* **38**, 230). — Wird in der Kälte durch alkoh. Kalilauge leicht verseift (R.).

2. *β.δ-Diphenyl-α-butylen-α.γ-dicarbonsäure, β-Phenyl-α-benzyl-glutaconsäure* $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β-Phenyl-glutaconsäure-diäthylester mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in wenig Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° und Verseifung des Produktes mit Salzsäure (FEIST, POMME, *A.* **370**, 79). Aus β.δ-Diphenyl-α-butylen-α.γ.γ-tricarbonsäure-triäthylester (S. 988) durch Verseifen mit heißem alkoh. Kali und Ansäuern des Verseifungsproduktes mit verd. Schwefelsäure (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 249). — Öl. — Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung entstehen der Diäthylester und ein Monoäthylester (R.). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$. Lichtempfindlicher Niederschlag (F., P.). — $BaC_{18}H_{14}O_4$. Schwer löslicher Niederschlag (F., P.).

Monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)C_3H_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester beim Sättigen der alkoh. Lösung der β-Phenyl-α-benzyl-glutaconsäure mit Chlorwasserstoff (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 250). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 98°. — $AgC_{20}H_{19}O_4$. Weißer Niederschlag. Wird durch Licht nicht verändert.

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung der β-Phenyl-α-benzyl-glutaconsäure mit Chlorwasserstoff (R., *Soc.* **75**, 250). — Öl. Kp_{10}: 240—241°. D_{13}^{13}: 1,1082. — Liefert bei anhaltendem Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° 2.6-Dioxy-4-phenyl-3-benzyl-pyridin (Syst. No. 3142).

3. *γ.δ-Diphenyl-γ-butylen-α.β-dicarbonsäure, γ-Phenyl-γ-benzal-brenzweinsäure* $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von Desoxybenzoin und Bernsteinsäurediäthylester mittels alkoholfreien Natriumäthylates in Äther und Verseifen der entstandenen Estersäuren (STOBBE, RUSSWURM, *A.* **308**, 156). — Blättchen aus verd. wäßr. Lösung mit 2 Mol. H_2O. F: 151—152°. Flache Nadeln aus Benzol, 1 Mol. C_6H_6 enthaltend, F: 110°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. γ-Phenyl-γ-benzal-brenzweinsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in CS_2, fast unlöslich in Petroläther. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,2 \times 10^{-4}$ (ST., R., *A.* **308**, 157). — Läßt sich durch Acetylchlorid nicht anhydrisieren. Wird bei der Oxydation mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung in schwach alkal. Flüssigkeit hauptsächlich zu β-Benzoyl-propionsäure und Benzaldehyd bezw. Benzoesäure, sowie geringen Mengen einer bei 203—204° schmelzenden Säure $C_{18}H_{14}O_5$ (s. u.) oxydiert (ST., R., *A.* **308**, 160). Bei der Einw. von Brom in Chloroformlösung entsteht β-Brom-β.γ-diphenyl-butyrolacton-α-essigsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (O——CO) (Syst. No. 2619) neben einem zähflüssigen, gelben Produkt, das beim Erwärmen mit Wasser außer dem Lacton der β-Oxy-β.γ-diphenyl-butyrolacton-α-essigsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$ (—O—; O——CO) (Syst. No. 2768) eine labile Lactonsäure $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C:C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (O——CO) (?) vom Schmelzpunkt 95° (Syst. No. 2619), sowie eine Lactonsäure $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (O——CO) (?) (β-Oxy-β.γ-diphenyl-butyrolacton-α-essigsäure ?) (Syst. No. 2624) liefert; erfolgt die Einw. von Brom bei Gegenwart von Wasser, so entsteht hauptsächlich das Lacton der β-Oxy-β.γ-diphenyl-butyrolacton-α-essigsäure (ST., R., *A.* **308**, 163, 164, 170). — Salze: ST., R., *A.* **308**, 158. $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$. Niederschlag. — $CaC_{18}H_{14}O_4$. Weiße Schüppchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Mikroskopische Warzen. Gleich schwer löslich in heißem und kaltem Wasser.

Säure $C_{18}H_{14}O_5$, vielleicht γ-Phenyl-γ-benzoyl-butyrolacton-β-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ (O——CO). *B.* Entsteht neben β-Benzoyl-propionsäure und Benzaldehyd bezw. Benzoesäure bei der Oxydation der γ-Phenyl-γ-benzal-brenzweinsäure mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung in sodaalkalischer Lösung in der Kälte (STOBBE, RUSSWURM, *A.* **308**, 162). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 203—204° (vorher erweichend).

γ-Phenyl-γ-benzal-brenzweinsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen einer mit konz. Schwefelsäure versetzten alkoh. Lösung der γ-Phenyl-γ-benzal-brenzweinsäure (STOBBE, RUSSWURM, *A.* **308**, 159). — Warzenförmige Krystallaggregate (aus Petroläther). F: 39—41°. Destilliert bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung zwischen 230° und 240°. — Vereinigt sich nicht mit Natriummalonester.

4. ***a.a-Diphenyl-α-butylen-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-γ.γ-diphenyl-itaconsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Monoäthylester entsteht beim Eintragen eines Gemisches von Benzophenon und Brenzweinsäurediäthylester in eine Suspension von alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther; man verseift den Ester mit Natronlauge (STOBBE, *B.* **28**, 3193; ST., NOETZEL, *B.* **39**, 1071). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 179—180° (Zers.) (ST., N.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und CS_2 (ST., N.). — Wird durch Acetylchlorid in das Anhydrid (Syst. No. 2484) verwandelt (ST., GOLLÜCKE, *B.* **39**, 1067). Liefert mit Brom bei Gegenwart von Wasser β-Brom-α-methyl-γ.γ-diphenyl-butyrolacton-β-carbonsäure (Syst. No. 2619) (ST., N.). Beim Lösen in konz. Schwefelsäure entstehen α-[3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-propionsäure (Syst. No. 1301) und das Lacton der α-[1-Oxy-3-oxo-1-phenyl-hydrindyl-(2)]-propionsäure (Syst. No. 2484) (ST., G.). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$ (ST., N.). — $CaC_{18}H_{14}O_4$. Nadeln (ST., N.). — $BaC_{18}H_{14}O_4$. Schuppen (ST., N.).

a.α-Diphenyl-α-butylen-β.γ-dicarbonsäure-β-äthylester, α-Methyl-γ.γ-diphenyl-itaconsäure-β-äthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 143,5—144,5° (STOBBE, *B.* **28**, 3193; ST., NOETZEL, *B.* **39**, 1070). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton (ST., N.). — $AgC_{20}H_{19}O_4$ (ST., N.). — $Ca(C_{20}H_{19}O_4)_2$. Schuppen (ST., N.). — $Ba(C_{20}H_{19}O_4)_2$. Nadeln (ST., N.).

5. ***3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2), Truxinsäure***[1] $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H$. 3.4-Diphenyl-cyclobutadien-dicarbonsäure-(1.2) kann theoretisch in 6 diastereoisomeren inaktiven Formen (wovon 4 spaltbar sind) auftreten. Zur Zeit des Literatur-Schlußtermins der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] waren 2 diastereoisomere Formen, β-Truxinsäure und δ-Truxinsäure, bekannt[2].

a) ***3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzp. 206°, β-Truxinsäure,*** „β-Truxillsäure", „δ-Isatropasäure", „Isococasäure" $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H$. Zur Molekulargröße vgl. LIEBERMANN, *B.* **22**, 2240. Zur Konstitution vgl. L., *B.* **22**, 2255; L., SACHSE, *B.* **26**, 834. — *B.* Neben Methylalkohol und Ekgonin bei der Zersetzung von δ-Isatropylcocain (β-Truxillin) (Syst. No. 3326) durch Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2345, 2347; L., DRORY, *B.* **22**, 681; HESSE, *A.* **271**, 192). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206°; ziemlich löslich in siedendem Wasser (L., *B.* 21. 2347). — Geht beim Schmelzen mit Kali in δ-Truxinsäure (S. 952) über (L., *B.* **22**, 2250). Liefert bei der Destillation Zimtsäure (L., *B.* **22**, 126) und Stilben (ERLENMEYER, *A.* **372**, 249; STOBBE, *A.* **372**, 250; L., *B.* **43**, 1543). $KMnO_4$ oxydiert in sodaalkalischer Lösung langsam zu Benzil, Benzoesäure und CO_2 (L., *B.* **22**, 2254). β-Truxinsäure liefert bei der Einw. von PCl_5 β-Truxinsäure-dichlorid (S. 952) (D., *B.* **22**, 2260). Gibt mit rauchender Salpetersäure Dinitro-β-truxinsäure (S. 952) (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2590). Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure die Disulfonsäure nebenstehender Formel (Syst. No. 1586) (L., BERGAMI, *B.* **22**, 128, 130, 782). Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Wasserbade (L., D., *B.* **22**, 126) oder mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 220° (L., D., *B.* **22**, 680) in β-Truxinsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) über.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H$ / $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H$

Das Anhydrid entsteht auch bei Behandlung von β-truxinsaurem Natrium mit β-Truxinsäure-dichlorid (D., *B.* **22**, 2260). Liefert beim Erhitzen mit Resorcin auf 240° ein Fluorescein $C_{30}H_{22}O_5 + H_2O$ (Syst. No. 2840) (L., SACHSE, *B.* **26**, 835). Gibt beim Erwärmen in Eisessiglösung mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_2$ (s. u.) (L., S., *B.* **26**, 837). — $(NH_4)_2C_{18}H_{14}O_4 + H_2O$ (HESSE, *A.* **271**, 193). — $Na_2C_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (D., *B.* **22**, 2257). — $CuC_{18}H_{14}O_4 + 4H_2O$ (H.). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$. Flockiger Niederschlag (L., *B.* 21, 2348). — $CaC_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Blättchen. Unlöslich in Wasser (D.). — $BaC_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Prismen. Unlöslich in Wasser (D.).

Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $(C_6H_5)_2C_4H_4{<}^{CO\cdot N\cdot C_6H_5}_{CO\cdot NH}$. *B.* Beim Erwärmen einer konz. Lösung von 1 Tl. β-Truxinsäure

---

[1]) Zu dieser Bezeichnung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von STOERMER, LAAGE, *B.* **54**, 78.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] sind durch die Arbeiten von STOERMER, SCHOLTZ, *B.* **54**, 85, ST., LAAGE, *B.* **54**, 96 und ST., BACHÉR, *B.* **55**, 1860 noch 2 weitere Formen bekannt geworden.

in Eisessig mit 1/2 Tl. Phenylhydrazin (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* **26**, 837). — Krystalle (aus Eisessig). F: 218°.

β-Truxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der β-Truxinsäure (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2348). Aus β-truxinsaurem Silber mit CH_3I in Äther (L., *B.* **22**, 2247). Aus dem Dichlorid der β-Truxinsäure mit Natriummethylatlösung (L., *B.* **22**, 2248). — Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **22**, 2248; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 214). F: 76° (L., *B.* **21**, 2348). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther usw. (L., *B.* **21**, 2348). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2422,9 Cal., bei konstantem Volum: 2421,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 421). — Wandelt sich bei andauerndem Erhitzen glatt in Zimtsäuremethylester um (L., *B.* **22**, 126).

β-Truxinsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die äthylalkoholische Lösung der β-Truxinsäure (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2348; **25**, 91 Anm.). — Krystalle. F: 47—48° (L., *B.* **25**, 91 Anm.; **26**, 837 Anm.).

β-Truxinsäure-anhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ s. Syst. No. 2484.

β-Truxinsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Aus β-Truxinsäure und PCl_5 (DRORY, *B.* **22**, 2260). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 96°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Petroläther.

Dinitro-β-truxinsäure $C_{18}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Aus β-Truxinsäure und rauchender Salpetersäure (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2590). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in heißem Benzol.

b) ***3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzp. 174°, δ-Truxinsäure,*** „δ-Truxillsäure", „β-Isococasäure" $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Schmelzen von β-Truxinsäure mit 4—5 Tln. Kali (LIEBERMANN, *B.* **22**, 2250; HESSE, *A.* **271**, 205). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 174° (L.). Schwer löslich in siedendem Wasser und in Benzol, sehr leicht in Alkohol (L.), Äther und Chloroform, sehr wenig in Ligroin (H., *A.* **271**, 206). Krystallisiert aus Benzol in Blättchen, die 1 Mol. C_6H_6 enthalten (H., *J. pr.* [2] **66**, 420). — Liefert mit rauchender Salpetersäure Dinitro-δ-truxinsäure (s. u.) (H., *A.* **271**, 207). — $CuC_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle (H., *A.* **271**, 207). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$. Krystallwarzen (H., *A.* **271**, 207). — $CaC_{18}H_{14}O_4$ (bei 160°). Nadeln (L.). — $BaC_{18}H_{14}O_4 + 4H_2O$. Prismen (H., *A.* **271**, 206).

δ-Truxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der δ-Truxinsäure (LIEBERMANN, *B.* **22**, 2250). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Benzol. — Liefert bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali δ-Truxinsäure.

Dinitro-δ-truxinsäure $C_{18}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Aus δ-Truxinsäure und rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (HESSE, *A.* **271**, 207). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 226°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in Benzol.

6. ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), Truxillsäure*** (zur Bezeichnung „Truxillsäure" vgl. LIEBERMANN, *B.* **22**, 783 Anm. sowie STOERMER, FÖRSTER, *B.* **52** [1919], 1256; ST., LAAGE, *B.* **54** [1921], 78) $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. 2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) kann theoretisch in 5 diastereoisomeren Formen auftreten, von denen keine in optisch aktive Formen spaltbar ist. Zur Zeit des Literatur-Schlußtermins der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] waren 3 diastereoisomere Formen: α-Truxillsäure, γ-Truxillsäure und ε-Truxillsäure bekannt[1]).

a) ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzp. 274°, α-Truxillsäure,*** „γ-Isatropasäure", „Cocasäure" $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Molekulargröße vgl. LIEBERMANN, *B.* **22**, 2240. — *B.* Durch längeres Belichten von gewöhnlicher (trans-)Zimtsäure (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] **51**, 325; RIIBER, *B.* **35**, 2415 Anm., 2908). Aus γ-Truxillsäure (S. 956) beim Erhitzen für sich auf 280° oder mit Salz-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] sind durch die Arbeiten von STOBBE, ZSCHOCH, *B.* **56**, 676, und STOERMER, BACHÉR, *B.* **57**, 15, die noch fehlenden 2 Formen bekannt geworden.

säure auf 175° (LIEBERMANN, *B.* **22**, 2246). Aus 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[β-brom-β-acrylsäure]-(1.3) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (KOHLER, *Am.* **28**, 238). Durch Oxydation von 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) (sog. „weiße, belichtete Cinnamylidenmalonsäure") (S. 1005) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung, neben Oxalsäure und einer in Prismen oder Tafeln krystallisierenden aromatischen Säure (R., *B.* **35**, 2412; vgl. auch Ko., *Am.* **28**, 234). Neben Methylalkohol und Ekgonin bei 1-stdg. Kochen von γ-Isatropylcocain (α-Truxillin) (Syst. No. 3326) mit verd. Salzsäure (D: 1,1) (LIE., *B.* **21**, 2346; **22**, 672; LIE., DRORY, *B.* **22**, 683; vgl. auch HESSE, *B.* **22**, 667; *A.* **271**, 188). — *Darst.* Das aus Cinnamylidenmalonsäure im Sonnenlicht erhaltene Produkt, 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3), suspendiert man im gleichen Gewicht Eisessig, fügt Brom hinzu, bis die Färbung bestehen bleibt, gießt die Lösung in das 10-fache Volum siedenden Wassers, filtriert den entstandenen Niederschlag ab, sobald die Temperatur auf 80° gesunken ist, löst ihn in gesättigter Sodalösung und oxydiert bei gewöhnlicher Temperatur mit $KMnO_4$-Lösung, bis letztere nicht mehr entfärbt wird; man leitet in die Flüssigkeit SO_2 ein, wodurch die Manganoxyde in Lösung gehen und α-Truxillsäure sich ausscheidet, und krystallisiert letztere aus Methylalkohol um (Ko., *Am.* **28**, 238). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 274° (LIE., *B.* **21**, 2346; HESSE, *J. pr.* [2] **66**, 420). Ist im absol. Vakuum unzersetzt sublimierbar (R., *B.* **35**, 2413). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, in Äther, Benzol und CS_2, löslich in heißem Eisessig (LIE., *B.* **21**, 2346), ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (H., *B.* **22**, 668), schwer in Aceton (R., *B.* **35**, 2413). Krystallisiert aus kalter methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol. Methylalkohol, der an der Luft entweicht (Ko., *Am.* **28**, 235). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2084,8 Cal., bei konstantem Druck: 2086 Cal. (R., SCHETELIG, *Ph. Ch.* **48**, 350). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,97 \times 10^{-5}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 318). — Beim Schmelzen mit Kali entsteht ε-Truxillsäure („β-Cocasäure") (S. 957) (H., *A.* **271**, 202). Bei der Destillation wird Zimtsäure gebildet (LIE., *B.* **22**, 125). $KMnO_4$ oxydiert bei längerer Einw. in alkal. Lösung zu Benzoesäure und CO_2 (LIE., *B.* **22**, 2254). α-Truxillsäure liefert mit Essigsäureanhydrid bei 150° die Verbindung $(C_{36}H_{30}O_7)_2$ (?) (s. u.) und bei 210° γ-Truxillsäure-anhydrid $C_{18}H_{14}O_3$ (Syst. No. 2484) (LIE., DRORY, *B.* **22**, 2245). Gibt bei der Einw. von wenig rauchender Salpetersäure (D: 1,52) 2.4-Bis-[4-nitro-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) (Dinitro-α-truxillsäure) (F: 228—229°) und eine isomere Dinitro-α-truxillsäure vom Schmelzpunkt 290° (S. 956) (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2589; vgl. JESSEN, *B.* **39**, 4087). Bei 3-stdg. Erwärmen mit 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 80° entsteht als Hauptprodukt die Disulfonsäure

$$\begin{array}{l} HO_3S\text{-}C_6H_4\text{-}HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ \qquad\quad HO_2C\cdot HC\cdot CH\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H \end{array}$$

(Syst. No. 1586) und daneben in geringen Mengen eine isomere Disulfonsäure $C_{16}H_{12}(CO_2H)_2(SO_3H)_2$ (Syst. No. 1586) (LIE., BERGAMI, *B.* **22**, 128, 782). Durch Lösen in rauchender Schwefelsäure (D: 1,94) bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt Bildung von Truxon (s. u.) (LIE., BE., *B.* **22**, 784). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht α-Truxillsäure-bis-phenylhydrazid (Syst. No. 2030) (LANGE, *B.* **27**, 1411).

$Na_2C_{18}H_{14}O_4 + 10\,H_2O$. Prismen (aus Wasser) (DRORY, *B.* **22**, 2257). — $AgC_{18}H_{15}O_4$. Flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (LANGE, *B.* **27**, 1414). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$. Flockiger Niederschlag (D., *B.* **22**, 2256). — $CaC_{18}H_{14}O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (aus heißem 70%igem Alkohol) (D., *B.* **22**, 2257), Nadeln (JESSEN, *B.* **39**, 4091). In heißem Alkohol und Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem (D.). — $BaC_{18}H_{14}O_4 + 8^1/_2\,H_2O$. Säulen (aus warmem Wasser durch Alkohol) (D., *B.* **22**, 2256), Prismen (aus Wasser) (J., *B.* **39**, 4091). — $PbC_{18}H_{14}O_4 + H_2O$. Nadeln (HESSE, *B.* **22**, 668; *A.* **271**, 188).

Verbindung $(C_{36}H_{30}O_7)_2$ (?). Zur Molekulargröße vgl. LIEBERMANN, SACHSE, *B.* **26**, 835. — *B.* Beim Kochen von α-truxillsaurem Natrium mit einer Lösung von α-Truxillsäure-dichlorid in Benzol (LIEBERMANN, DRORY, *B.* **22**, 682). Bei 6-stdg. Erhitzen von α-Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150° (LIEBERMANN, *B.* **22**, 2245). — Krystalle (aus Benzol durch Ligroin). — Geht durch 1-stdg. Erhitzen auf 200° in γ-Truxillsäure-anhydrid über (L., *B.* **22**, 2245). Bildet bei der Einw. von Alkali α-Truxillsäure zurück (L., D., *B.* **22**, 682). Gibt mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl α-Truxillsäure-dimethylester (L., D., *B.* **22**, 682).

Truxon $(C_9H_6O)_x$. Besitzt nach MANTHEY, *B.* **33**, 3083, wahrscheinlich die Molekulargröße $C_{18}H_{12}O_2$ [1]). — *B.* Bei der Einw. kalter rauchender Schwefelsäure (von 20% Anhydridgehalt) auf cis-Zimtsäure; entsteht bei der gleichen Reaktion aus gewöhnlicher Zimtsäure

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist durch STOERMER, FÖRSTER, *B.* **52**, 1260, für Truxon die Formel $C_{18}H_{12}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot HC\cdot CH\cdot CO \\ CO\text{—}HC\cdot CH\cdot C_6H_4 \end{array}$ bewiesen worden.

nur in Spuren (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2095). Beim Eintragen von 1 Tl. α-Truxillsäure in 20 Tle. rauchende Schwefelsäure (D: 1,94); man fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit verd. Ammoniak aus (L., BERGAMI, *B.* **22**, 784). Durch Oxydation der Verbindung $C_{18}H_{16}O_2$ (S. 601) mit Chromsäure oder Salpetersäure in Eisessig (MANTHEY, *B.* **33**, 3083). — Gelblich schimmernde Blättchen (aus Eisessig oder Cumol), Nadeln (aus Salpetersäure, D: 1,38). F: 294—295° (L., *B.* **31**, 2095). Sublimiert in Blättchen (L., B.). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln (L., B.). Unverändert löslich in Salpetersäure (D: 1,38) (L., B.). — Sehr beständig; wird durch Kochen mit Chromsäure in Eisessig nicht verändert (L., B.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 180° Truxen (Bd. V, S. 752)[1] (L., B.). Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $(C_9H_6Cl_2)_x$ (s. u.) (L., B.). Beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{16}O_3$ (s. u.) (L., B., *B.* **23**, 321). Liefert beim Kochen mit Anilin in Eisessig das Anil $(C_9H_6:N\cdot C_6H_5)_x$ (s. u.), mit Phenylhydrazin in Eisessig das Phenylhydrazon $[C_9H_6:N\cdot NH\cdot C_6H_5]_x$ (s. u.) (L., B., *B.* **22**, 785).

Truxonchlorid $(C_9H_6Cl_2)_x$. *B.* Aus Truxon und PCl_5 (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* **22**, 785). — Nadeln (aus Benzol). F: 178°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Truxonoximacetat $(C_{11}H_9O_2N)_x = (C_9H_6:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_x$. *B.* Man kocht Truxon 4—6 Stdn. mit Hydroxylamin und Eisessig und erhitzt das abgeschiedene Pulver mit Essigsäureanhydrid (L., B., *B.* **23**, 320). — Nadeln. F: 261°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig.

Truxonanil $(C_{15}H_{11}N)_x = (C_9H_6:N\cdot C_6H_5)_x$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Truxon mit 1 Tl. Anilin und 8 Tln. Eisessig (L., B., *B.* **22**, 785). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, leichter in Xylol.

Truxonphenylhydrazon $(C_{15}H_{12}N_2)_x = (C_9H_6:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_x$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Truxon mit 1 Tl. Phenylhydrazin und 8 Tln. Eisessig (L., B., *B.* **22**, 785). — Gelbe Nadeln. F: 270°.

Chlortruxon $(C_9H_5OCl)_x$ s. S. 596.

Bromtruxon $(C_9H_5OBr)_x$ s. S. 601.

Verbindung $C_{26}H_{16}O_3$. *B.* Bei vorsichtigem Schmelzen von 1 Tl. Truxon mit 12 bis 15 Tln. Ätzkali (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* **23**, 321). — Graugelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 266°. Wenig löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Lösung in verd. Alkalien ist violettblau, die in konz. Schwefelsäure grüngelb.

Acetylderivat der Verbindung $C_{26}H_{16}O_3$, $C_{28}H_{18}O_4 = C_{26}H_{15}O_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{26}H_{16}O_3$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., B., *B.* **23**, 321). — Nadeln (aus Benzol). F: 180°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Bildet mit Kali die Verbindung $C_{26}H_{16}O_3$ zurück.

α-Truxillsäure-monomethylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Silbersalz der α-Truxillsäure und Methyljodid in Äther (LANGE, *B.* **27**, 1414). — Nadeln. F: 195°. Löslich in kalter Sodalösung und in Benzol. — $AgC_{19}H_{17}O_4$. Flockiger Niederschlag.

α-Truxillsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der α-Truxillsäure (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2347). — Blättchen oder Nadeln (aus Methylalkohol). F: 174° (L., *B.* **21**, 2347). Siedet gegen 330° (L. *B.* **21**, 2347). Sehr schwer löslich in kaltem Methylalkohol und Eisessig (L., *B.* **22**, 127). — Liefert beim Einleiten von Chlor in die Lösung in CCl_4 in Gegenwart von Jod, je nach der angewandten Chlormenge den Pentachlor- oder den Hexachlor-α-truxillsäure-dimethylester (S. 955) (KRAUSS, *B.* **37**, 220, 222). Bei der Einw. von Brom entsteht der Dibrom-α-truxillsäure-dimethylester (S. 955) (K.).

α-Truxillsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung der α-Truxillsäure mit Chlorwasserstoff (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2346). Beim Erhitzen von γ-Truxillsäure-monoäthylester auf 320°, neben α-Truxillsäure (L., *B.* **22**, 2247). — Nadeln. F: 146°; schwer löslich in Alkohol (L., *B.* **21**, 2346). — Liefert mit Chlor in CCl_4 bei Gegenwart von Jod Pentachlor- bezw. Hexachlor-α-truxillsäure-diäthylester (S. 955) (KRAUSS, *B.* **37**, 219, 221). Bei der Einw. von Brom entsteht Dibrom-α-truxillsäure-diäthylester (S. 955) (K.).

α-Truxillsäure-diisoamylester $C_{28}H_{36}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus α-Truxillsäure und Gärungsamylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (LIEBERMANN, *B.* **22**, 2242). — Säulen (aus Aceton). F: 83°.

---

[1]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I 1910] erschienenen Arbeit von BRASS, *B.* **59**, 1278, müßte man jetzt dem Truxen statt der Formel $C_{27}H_{18}$ (Bd. V, S. 752) die Formel $C_{18}H_{12}$ geben.

α-Truxillsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Truxillsäure mit PCl_5 im Wasserbade (LIEBERMANN, DRORY, *B.* **22**, 681). — Krystallisiert (aus Benzol + Ligroin) mit $^1/_2$ Mol. Benzol in durchsichtigen Prismen, welche an der Luft unter Verlust des Benzols rasch verwittern. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder bei der Einw. von verd. Alkalien α-Truxillsäure.

α-Truxillsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von α-Truxillsäure-dichlorid in Benzol mit NH_3 (DRORY, *B.* **22**, 2261). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 265°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

2.4-Bis-[4-chlor-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), Dichlor-α-truxillsäure $C_{18}H_{14}O_4Cl_2 = \begin{array}{c}C_6H_4Cl\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_4Cl\end{array}$. *B.* Aus in Salzsäure diazotierter 2.4-Bis-[4-amino-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 1908) durch Kupferpulver (JESSEN, *B.* **39**, 4087). — F: 278—280° (unscharf). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Eisessig.

2-Chlor-2.4-bis-[2.4-dichlor-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), Pentachlor-α-truxillsäure $C_{18}H_{11}O_4Cl_5 = \begin{array}{c}C_6H_3Cl_2\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot HC\cdot CCl\cdot C_6H_3Cl_2\end{array}$. *B.* Beim Verseifen ihrer Ester (s. u.) mit alkoh. Kali (KRAUSS, *B.* **37**, 222). — Nadeln (aus Alkohol). F: 274°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert durch Destillation ein Gemisch von Dichlor- und Trichlorzimtsäure, aus welchem durch Oxydation mit $KMnO_4$ 2.4-Dichlor-benzoesäure entsteht. — $Ag_2C_{18}H_9O_4Cl_5$.

Dimethylester $C_{20}H_{15}O_4Cl_5 = (C_6H_3Cl_2)_2C_4H_3Cl(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Einleiten von Chlor in eine im Wasserbade erhitzte Lösung von 3 g α-Truxillsäure-dimethylester und 1 g Jod in CCl_4 (K., *B.* **37**, 222). — Nadeln (aus Chloroform). F: 176°; leicht löslich in heißen Alkoholen.

Diäthylester $C_{22}H_{19}O_4Cl_5 = (C_6H_3Cl_2)_2C_4H_3Cl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim 5-stdg. Einleiten von Chlor in eine Lösung von 12 g α-Truxillsäure-diäthylester und 4 g Jod in CCl_4 unter Erhitzen im Wasserbade (K., *B.* **37**, 221). — Krystalle (aus Chloroform). F: 142°.

2.4-Dichlor-2.4-bis-[2.4-dichlor-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 316°, Hexachlor-α-truxillsäure $C_{18}H_{10}O_4Cl_6 = \begin{array}{c}C_6H_3Cl_2\cdot ClC\cdot CH\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot HC\cdot CCl\cdot C_6H_3Cl_2\end{array}$. *B.* Beim Verseifen ihrer Ester (s. u.) mit alkoh. Kali (K., *B.* **37**, 220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 316°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei der Destillation 2.4-β-Trichlor-zimtsäure (S. 597).

Dimethylester $C_{20}H_{14}O_4Cl_6 = (C_6H_3Cl_2)_2C_4H_2Cl_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim 8-stdg. Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3 g α-Truxillsäure-dimethylester und 0,8 g Jod in CCl_4 bei 50° (K., *B.* **37**, 220). — Nadeln (aus Eisessig). F: 215°. Schwer löslich in heißen Alkoholen.

Diäthylester $C_{22}H_{18}O_4Cl_6 = (C_6H_3Cl_2)_2C_4H_2Cl_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim 6-stdg. Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3 g α-Truxillsäure-diäthylester und 0,8 g Jod in CCl_4 bei 50° (K., *B.* **37**, 219). — Krystalle (aus Chloroform). F: 178°.

2.4-Bis-[4-brom-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 296°, Dibrom-α-truxillsäure $C_{18}H_{14}O_4Br_2 = \begin{array}{c}C_6H_4Br\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_4Br\end{array}$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen ihres Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kali (K., *B.* **35**, 2932). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 296° (K., *B.* **37**, 224 Anm.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser (K., *B.* 35, 2932). — Liefert bei der trocknen Destillation 4-Brom-zimtsäure (S. 597) (K., *B.* **35**, 2932). — $Ag_2C_{18}H_{12}O_4Br_2$ (K., *B.* **37**, 219).

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_4Br_2 = (C_6H_4Br)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Übergießen von α-Truxillsäure-dimethylester mit Brom (K., *B.* **37**, 219). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 172°.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4Br_2 = (C_6H_4Br)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Übergießen von α-Truxillsäure-diäthylester mit 4 Mol.-Gew. Brom (K., *B.* **35**, 2931). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—126°.

2.4-Bis-[4-nitro-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), Dinitro-α-truxillsäure vom Schmelzpunkt 228—229° $C_{18}H_{14}O_8N_2 = \begin{array}{c}O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{array}$. *B.* Entsteht neben Dinitro-α-truxillsäure vom Schmelzpunkt 290° (S. 956) beim Übergießen von α-Truxillsäure mit wenig Salpetersäure (D: 1,52); man erwärmt gelinde; beim Erkalten scheidet sich

die Säure vom Schmelzpunkt 290° aus, während die Säure vom Schmelzpunkt 228—229° in der Mutterlauge bleibt und daraus durch Wasser gefällt werden kann (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2589). — Prismen (aus Alkohol). F: 228—229°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol (H., ST., SU.). — Wird durch Reduktion in 2.4-Bis-[4-amino-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 1908) übergeführt (JESSEN, *B.* **39**, 4087).

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dinitro-α-truxillsäure vom Schmelzpunkt 228—229° und Alkohol in Gegenwart von HCl (JESSEN, *B.* **39**, 4087). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2590), Blättchen (J.). F: 138° (H., ST., SU.), 134° (J.).

Dinitro-α-truxillsäure vom Schmelzpunkt 290° $C_{18}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* s. bei Dinitro-α-truxillsäure vom Schmelzpunkt 228—229°. — Körniger Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 290°; fast unlöslich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2590). — $Ag_2C_{18}H_{12}O_8N_2$. Feinkörniger Niederschlag. — $BaC_{18}H_{12}O_8N_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Tetranitro-α-truxillsäure $C_{18}H_{12}O_{12}N_4 = (O_2N)_4C_{16}H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen von Kaliumnitrat in eine kalte Lösung der Dinitro-α-truxillsäure (F: 228—229°) in konz. Schwefelsäure (JESSEN, *B.* **39**, 4088). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 262°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig. Ist gegen $KMnO_4$ beständig.

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_{12}N_4 = (O_2N)_4C_{16}H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Tetranitro-α-truxillsäure mit Alkohol und HCl (JESSEN, *B.* **39**, 4088). — Flache Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Aceton). F: 146°. Löslich in Eisessig, Essigester und Benzol.

b) ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzp. 228°, γ-Truxillsäure,*** „ε-Isatropasäure" $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Mol.-Größe vgl. LIEBERMANN, *B.* **22**, 2243. — *B.* Das Anhydrid der γ-Truxillsäure (Syst. No. 2484) entsteht beim Erhitzen der α-Truxillsäure (S. 952) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf 100° (LIE., *B.* **22**, 126) oder mit Essigsäureanhydrid auf 210° (LIE., *B.* **22**, 2245); zur Überführung in die Säure erwärmt man das Anhydrid mit Alkalien oder erhitzt mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (LIE., *B.* **22**, 127). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228° (LIE., *B.* **22**, 127). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Äther (LIE., *B.* **22**, 127). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,08\times 10^{-4}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 318). — Geht beim Erhitzen für sich auf 280° oder mit Salzsäure auf 175° in α-Truxillsäure über (LIE., *B.* **22**, 2246). Liefert bei der Destillation Zimtsäure (LIE., *B.* **22**, 127). Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu Benzoesäure und CO_2 oxydiert (LIE., *B.* **22**, 2254). Liefert mit PCl_5 γ-Truxillsäure-dichlorid (S. 957) (LIE., D., *B.* **22**, 682). Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure Dinitro-γ-truxillsäure (S. 957) (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2590). Bildet beim Erwärmen mit konz. oder rauchender Schwefelsäure auf 80—90° eine Distyroldisulfonsäure $C_{16}H_{14}(SO_3H)_2$ (Syst. No. 1542) (LANGE, *B.* **27**, 1413). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das γ-Truxillsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) (LIE., *B.* **22**, 127). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin γ-Truxillsäure-bis-phenylhydrazid (Syst. No. 2030) (LA., *B.* **27**, 1412). — $AgC_{18}H_{15}O_4$. Niederschlag (LA., *B.* **27**, 1414). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$. Flockiger Niederschlag; wird beim Kochen mit Wasser krystallinisch (D., *B.* **22**, 2258). — $CaC_{18}H_{14}O_4 + 3^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (aus Wasser durch Alkohol) (D.). — $CaC_{18}H_{14}O_4 + 6^1/_2 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (D.). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **22**, 2259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 215). — $BaC_{18}H_{14}O_4 + 11 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (D.). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **22**, 2258; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 215).

Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $(C_6H_5)_2C_4H_4{<}\begin{matrix} CO\cdot N\cdot C_6H_5 \\ CO\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Truxillsäure-anhydrid mit wenig Phenylhydrazin auf 150° (LANGE, *B.* **27**, 1412). — Prismen (aus Eisessig). F: 249°.

γ-Truxillsäure-monomethylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Aus dem sauren Silbersalz der γ-Truxillsäure mit Methyljodid in Äther (LANGE, *B.* **27**, 1415). — Nadeln. F: 180°. Löslich in Sodalösung und Benzol. — $AgC_{19}H_{17}O_4$.

γ-Truxillsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der γ-Truxillsäure (LIEBERMANN, *B.* **22**, 127). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 126°. Ziemlich löslich in kaltem Methylalkohol und Eisessig. — Liefert beim Einleiten von Chlor in die heiße Lösung in CCl_4 in Gegenwart von Jod Hexachlor-γ-truxillsäure-dimethylester (S. 957) (KRAUSS, *B.* **37**, 223). Beim Übergießen mit Brom entsteht Dibrom-γ-truxillsäure-dimethylester (S. 957) (K.).

γ-Truxillsäure-monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Diäthylester beim Einleiten von HCl bis zur Sättigung in eine Lösung von γ-Truxillsäure in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **22**, 2243; DRORY, *B.* **22**, 2260). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 171—172°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, löslich in Soda (Trennung vom Diäthylester) (L.). — Geht beim Erhitzen auf 320° in α-Truxillsäure und α-Truxillsäure-diäthylester über (L., *B.* **22**, 2247). — $AgC_{20}H_{19}O_4$. Niederschlag (L., *B.* **22**, 2244).

γ-Truxillsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. beim Monoäthylester. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°; ungemein löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Petroläther (DRORY, *B.* **22**, 2260).

γ-Truxillsäure-anhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2C_4H_4<^{CO}_{CO}>O$ s. Syst. No. 2484.

γ-Truxillsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Truxillsäure mit PCl_5 im Wasserbade (LIEBERMANN, DRORY, *B.* **22**, 682). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 140°. — Gibt mit Alkali γ-Truxillsäure.

2.4-Dichlor-2.4-bis-[2.4-dichlor-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 285°, Hexachlor-γ-truxillsäure $C_{18}H_{10}O_4Cl_6 = \begin{array}{c} C_6H_3Cl_2\cdot ClC\cdot CH\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot HC\cdot CCl\cdot C_6H_3Cl_2 \end{array}$. *B.* Beim Verseifen ihres Dimethylesters (KRAUSS, *B.* **37**, 224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 285°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in warmem Benzol. — Liefert bei der Destillation 2.4.β-Trichlor-zimtsäure (S. 597).

Dimethylester $C_{20}H_{14}O_4Cl_6 = (C_6H_3Cl_2)_2C_4H_2Cl_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine heiße Lösung von γ-Truxillsäure-diäthylester in CCl_4 bei Gegenwart von Jod (K., *B.* **37**, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—182°. Leicht löslich in heißem Methylalkohol und Äthylalkohol.

2.4-Bis-[4-brom-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 280°, Dibrom-γ-truxillsäure $C_{18}H_{14}O_4Br_2 = \begin{array}{c} C_6H_4Br\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_4Br \end{array}$. *B.* Beim Verseifen ihres Dimethylesters mit alkoh. Kali (K., *B.* **37**, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 280°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in heißem Benzol. — Liefert bei der Destillation 4-Brom-zimtsäure.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_4Br_2 = (C_6H_4Br)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Übergießen von γ-Truxillsäure-dimethylester mit Brom (K., *B.* **37**, 223). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 163°.

Dinitro-γ-truxillsäure $C_{18}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Aus γ-Truxillsäure und rauchender Salpetersäure (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2590). — Prismen. F: 293°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

c) ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzp. 189°, ε-Truxillsäure***[1], „β-Cocasäure" $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Protococasäure $C_9H_8O_2$ (S. 611) mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° (HESSE, *A.* **271**, 197; vgl. H., *J. pr.* [2] **66**, 421). Durch Schmelzen von α-Truxillsäure („Cocasäure") mit Kaliumhydroxyd (HESSE, *A.* **271**, 202). — Nadeln (aus Äther). F: 189°. Fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in absol. Alkohol und $CHCl_3$. — Wird von $KMnO_4$-Lösung kaum angegriffen. — $CuC_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Grüne Krystalle. — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$. Krystallinisch.

ε-Truxillsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von ε-Truxillsäure mit Alkohol und Salzsäure (HESSE, *A.* **271**, 204). — F: 64° (STOERMER, EMMEL, *B.* **53** [1920], 503). — Liefert mit alkoh. Kali ε-Truxillsäure (H.).

Dinitro-ε-truxillsäure $C_{18}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Aus ε-Truxillsäure und rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (HESSE, *A.* **271**, 205). — Blaßgelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 252°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

7. ***1-Phenyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-dicarbonsäure-(1.4), 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4<\begin{array}{l} C(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CH_2 \\ CH(CO_2H)\text{——}CH_2 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. FITTIG, *A.* **206**, 66; MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 117.

[1]) Zu diesem Namen vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von STOERMER, FÖRSTER, *B.* **52**, 1257.

a) ***Höherschmelzende Form,*** „α-Isatropasäure" $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CH_2\\ CH(CO_2H)—CH_2\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben β-Isatropasäure (s. u.), Tropasäure (β-Oxy-α-phenyl-propionsäure, Syst. No. 1073) und Atropasäure (α-Phenyl-acrylsäure, S. 610) beim Erhitzen von Atropin mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° (LOSSEN, *A.* **138**, 237; vgl. FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 151; F., *A.* **206**, 35). Als Hauptprodukt, neben β-Isatropasäure, durch Erhitzen von Atropasäure auf 140° oder durch Kochen von Atropasäure mit Wasser (F., W., *A.* **195**, 149; F., *A.* **206**, 35); man trennt die beiden Säuren durch Krystallisation aus einer Mischung von 2 Vol. Eisessig und 1 Vol. Wasser; zunächst scheidet sich die α-Säure aus; aus der Mutterlauge scheiden sich bei langsamer Krystallisation neben der α-Säure große Krystalle der β-Säure aus, die sich mechanisch auslesen lassen (F., *A.* **206**, 35, 38). α-Isatropasäure entsteht ferner beim Erhitzen von Tropasäure mit konz. Salzsäure auf 140° (L., *A.* **138**, 238). Aus β-Isatropasäure beim Erhitzen auf 220—225° (F., *A.* **206**, 39). — Krusten oder kugelige Warzen. F: 237—237,5° (F., *A.* **206**, 35). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, CS_2 (F., W.). — Zerfällt bei langsamer Destillation fast ganz in Atronol (1-Phenyl-naphthalin-dihydrid-(x.x), (Bd. V, S. 677), CO, CO_2 und Wasser; bei rascher Destillation entsteht daneben Atronsäure (1 oder 4-Phenyl-naphthalindihydrid-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 164°, S. 710), ein Teil der α-Isatropasäure geht unverändert über und ein anderer Teil wandelt sich in β-Isatropasäure um (F., *A.* **206**, 46). Beim Erwärmen mit 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 40—45° werden CO, H_2O und Isatronsäure (1 oder 4-Phenyl-naphthalindihydrid-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 156—157°, S. 710) gebildet; erhitzt man auf 90°, so erhält man Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}SO_3H$ (Syst. No. 1530) (F., *A.* **206**, 56, 60). α-Isatropasäure liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig CO_2, Anthrachinon, o-Benzoyl-benzoesäure und wenig einer dickflüssigen Säure (F., *A.* **206**, 43). Natriumamalgam ist ohne Wirkung (KRAUT, *A.* **148**, 246). Verbindet sich in der Kälte nicht mit Brom (F., W., *A.* **195**, 167). Verbindet sich, selbst bei 140°, nicht mit HBr (F., W., *A.* **195**, 167). — $CaC_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinischer, pulvriger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser; wird erst bei 200° wasserfrei (F., *A.* **206**, 36). — $BaC_{18}H_{14}O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Krusten. Ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser (F., *A.* **206**, 37).

Monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot C_{10}H_9(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 48-stdg. Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 1 Tl. α-Isatropasäure in 8 Tln. absol. Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **28**, 141). — Platten (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in warmem Benzol. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen α- und β-Isatropasäure [1]).

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot C_{10}H_9(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Monoäthylester, bei 5-stdg. Erhitzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von α-Isatropasäure in 8 Tln. absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 65° (L., *B.* **28**, 139). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 78—79°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kali ein Gemisch von α- und β-Isatropasäure [1]).

b) ***Niedrigerschmelzende Form,*** „β-Isatropasäure" $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CH_2\\ CH(CO_2H)—CH_2\end{matrix}$. *B.* s. im Artikel α-Isatropasäure. — Quadratische Tafeln (aus Wasser). Krystallisiert aus Essigsäure in vierseitigen Tafeln oder mit 1 Mol. Essigsäure in großen Drusen anscheinend oktaedrischer Krystalle (F., *A.* **206**, 38). Die bei 130° getrocknete Säure schmilzt bei 206° (F., *A.* **206**, 39). In siedendem Wasser, Eisessig und Alkohol leichter löslich als die α-Säure (F., *A.* **206**, 38). — Wandelt sich beim Erhitzen auf 220—225° in die α-Säure um (F., *A.* **206**, 39). Verhält sich gegen CrO_3 und konz. Schwefelsäure wie die α-Säure (F., *A.* **206**, 46, 57). — $CaC_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen des Ammoniumsalzes mit $CaCl_2$ langsam in Prismen ab; beim Kochen der Lösungen fällt es sofort krystallinisch nieder (F., *A.* **206**, 39). — Auch das in der Hitze bereitete Bariumsalz ist ein krystallinischer, aus Prismen bestehender Niederschlag (F., *A.* **206**, 40).

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot C_{10}H_9(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalze der β-Isatropasäure und Äthyljodid in Äther (LIEBERMANN, *B.* **28**, 142). — Sirup.

8. ***1-Phenyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-dicarbonsäure-(2.3), 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2H\\ CH_2—CH\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Behandlung der Lösung des Natriumsalzes der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) mit Natriumamalgam (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 97; STOBBE, *B.* **40**, 3382). — Krystalle (aus Eisessig), Säulchen (aus Chloroform und Wasser).

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SMITH, *C.* **1919** I, 835.

Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 195—198°, bei raschem Erhitzen bei 200—202° unter Zersetzung (M., B.). Schmilzt bei 204°, zersetzt sich bei 207° (St.). Schwer löslich in kaltem Wasser, CCl_4 und Benzol, leicht in Aceton (M., B.). — Gibt mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 170° (M., B.) oder mit kaltem Acetylchlorid (St.) das entsprechende Anhydrid (Syst. No. 2484). Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht o-Benzoyl-benzoesäure (St.). Bleibt bei Behandlung mit Natriumamalgam, sowie mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor unverändert (M., B.). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$. Weißer Niederschlag (M., B.).

5. **δ-Phenyl-γ-benzyl-γ-butylen-α.β-dicarbonsäure, γ-Benzyl-γ-benzalbrenzweinsäure** $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von je 1 Mol.-Gew. Dibenzylketon und Bernsteinsäurediäthylester mittels 4 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Äther (Stobbe, Russwurm, Schulz, *A.* **308**, 175, 177). — Blättchen oder Nadeln (aus heißem Wasser). F: 146—147° (völlig klar bei 150°). Löslich in Alkohol, Äther, heißem Chloroform und Benzol. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Wird bei der Oxydation des neutralen Natriumsalzes in sodaalkalischer Lösung durch 4%ige $KMnO_4$-Lösung bei 0° hauptsächlich in Benzaldehyd und δ-Phenyl-lävulinsäure (Syst. No. 1292) gespalten. — $Na_2C_{19}H_{16}O_4$. Lamellen (aus heißem Alkohol). — $Ag_2C_{19}H_{16}O_4$. In heißem Wasser leicht lösliche Flocken. — $CaC_{19}H_{16}O_4$. Kryställchen. — $BaC_{19}H_{16}O_4$.

Monoäthylester $C_{21}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_{17}H_{16} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von je 1 Mol.-Gew. Dibenzylketon und Bernsteinsäurediäthylester mittels 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Äther (Stobbe, Russwurm, Schulz, *A.* **308**, 175). — Lanzettförmige Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 127,5—129°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Nimmt in Chloroformlösung langsam 2 At.-Gew. Brom auf. — $Ba(C_{21}H_{21}O_4)_2$. Nadeln (aus Wasser).

10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{10}O_4$.

1. ***Anthracen-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 1361) mit Zinkstaub und NH_3 (Elbs, *J. pr.* [2] 41, 25). — Bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver. Schmilzt noch nicht bei 330°. Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — $Ag_2C_{16}H_8O_4$. Hellbrauner Niederschlag.

2. ***Anthracen-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.4) mit Zinkstaub und NH_3 (Elbs, *J. pr.* [2] **41**, 30). — Hellbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt gegen 320°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $Ag_2C_{16}H_8O_4$. Gelbbrauner Niederschlag. Färbt sich am Licht rasch sepiabraun. — $PbC_{16}H_8O_4$. Gelbgrüner Niederschlag.

3. ***Anthracen-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3) mit Zinkstaub und NH_3 (Elbs, *J. pr.* [2] **41**, 11). — Grüngelbes, krystallinisches Pulver. F: 345°. Unlöslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die ammoniakalische Lösung fluoresciert blaugrün, die Lösung in verd. Natronlauge blau. — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen das Anhydrid der Anthracen-dicarbonsäure-(2.3) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2485). Bei vorsichtigem Erhitzen des Silbersalzes sublimiert Anthracen. — $Ag_2C_{16}H_8O_4$. Gelblichbrauner Niederschlag. — $CaC_{16}H_8O_4$. Braungrüner Niederschlag. — $PbC_{16}H_8O_4$. Gelber Niederschlag.

2. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. ***α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Dibenzalbernsteinsäure, α.δ-Diphenyl-fulgensäure*** $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. trocknem, alkoholfreiem Natriumäthylat auf eine stark gekühlte, äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (Stobbe, Klöppel, *B.* **27**, 2405; St., Naoúm, *B.* **37**, 2241; St., *B.* **41**, 4352; *A.* **380**, 53),

neben Benzylalkohol, Benzoesäure, einem sauren Harz, Phenylitaconsäure (S. 899), „Phenylaticonsäure" (S. 900), einer Säure $C_{17}H_{16}O_3$ (Bd. VII, S. 207), deren Äthylester (Bd. VII, S. 208) und anderen Produkten (St., N., *B.* **37**, 2240, 2246). Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Phenylitaconsäureester in gut gekühlter, alkoh. Natriumäthylatlösung (St., N., *B.* **37**, 2241). — Prismen oder vierseitige Blättchen (aus Wasser). F: 218° (Zers.) (St., *C.* **1900** II, 561; St., N.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther, Benzin und CS_2; löslich in ca. 7000 Tln. kaltem und 1000 Tln. siedendem Chloroform, in ca. 500 Tln. siedendem und 2500 Tln. kaltem Benzol und 500 Tln. siedendem Wasser. In konz. wäßr. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe löslich (St., N.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung Benzoesäure und Oxalsäure (St., N.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam die beiden stereoisomeren $\alpha.\alpha'$-Dibenzyl-bernsteinsäuren (S. 941) (St., v. Vigier, *B.* **37**, 2665). Bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes entsteht 1-Phenyl-naphthalin (St., *B.* **40**, 3373). Geht bei der Einw. von Acetylchlorid in das $\alpha.\delta$-Diphenyl-fulgid $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2485) über (St., N.). — $Na_2C_{18}H_{12}O_4 + H_2O$. Nadeln (aus 30%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in 90%igem Alkohol (St., N.). — $Ag_2C_{18}H_{12}O_4$. Sehr wenig löslicher Niederschlag (St., N.). — $4BaC_{18}H_{12}O_4 + 7H_2O$. Blättchen (St., N.).

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Dibenzalbernsteinsäure (Stobbe, Naoúm, *B.* **37**, 2244). — Farblose Prismen (aus Äther oder Petroläther). F: 110,5°.

2. ***β.δ-Diphenyl-γ-butin-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-phenylacetylenyl-isobernsteinsäure, β.δ-Diphenyl-propargylmalonsäure*** $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C\!:\!C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot C\!:\!C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylacetylenmagnesiumbromid (Bd. V, S. 512) auf α-Cyan-zimtsäure-äthylester (S. 894) und Zersetzung der entstandenen Magnesiumverbindung mit Wasser (Kohler, Reimer, *Am.* **33**, 356). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in kaltem Alkohol und in Äther.

3. ***β.δ-Diphenyl-α.γ-butadien-α.γ-dicarbonsäure, β-Phenyl-α-benzal-glutaconsäure*** $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Phenyl-glutaconsäure-diäthylester und Benzaldehyd mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbad (Feist, Pomme, *A.* **370**, 80). — Nadeln (aus Essigester). F: 210,5°. Sehr wenig löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther.

4. ***Phenanthren-diessigsäure-(9.10)*** $C_{18}H_{14}O_4$ (s. nebenstehende Formel). Zur Konstitution vgl. Japp, Klingemann, *Soc.* **59**, 2, 11. — *B.* Bei der Einw. von warmer Kalilauge auf 2.3-Diphenylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \\ C_6H_4\cdot C\text{———}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 1302) (Japp, Streatfeild, *Soc.* **43**, 31; vgl. J., Klingemann, *Soc.* **59**, 2, 11). — Nadeln (aus Phenol). F: 259°; fast unlöslich in den gewöhnlichen niedrigsiedenden Lösungsmitteln, leicht löslich in siedendem Phenol (J., St.). — Beim Erhitzen sublimiert die Verbindung $C_{17}H_{12}O$ $\left(\text{vielleicht } \begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CH_2 \\ C_6H_4\cdot C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO, \text{ s. bei Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylester, Syst. No. 1420}\right)$ (J., Kl., *Soc.* **59**, 2). Mit Chromsäuregemisch entsteht kein Phenanthrenchinon (J., St.). — $Ag_2C_{18}H_{12}O_4$. Krystallinischer, unlöslicher Niederschlag. — $BaC_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Krystallpulver.

(Formel: Phenanthren mit $C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ in 9- und 10-Stellung)

5. ***α-Diphenylen-α-butylen-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-γ-diphenylen-itaconsäure, α-Methyl-α'-fluorenyliden-bernsteinsäure*** $C_{18}H_{14}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenzweinsäureester, Fluorenon und Natriumäthylat (Stobbe, Gollücke, *B.* **39**, 1068). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 158°. — Wird durch Acetylchlorid in das Anhydrid [gelb, F: 147—148°; leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Petroläther] verwandelt.

3. **$\alpha.\delta$-Diphenyl-$\alpha.\gamma$-pentadien-$\beta.\gamma$-dicarbonsäure, α-Methyl-$\alpha.\delta$-diphenyl-fulgensäure** $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Monoäthylester durch Verseifung (STOBBE, *A.* **380**, 55). — Wurde als freie Säure nicht rein erhalten. — $Na_2C_{19}H_{14}O_4$. Nädelchen (aus 90%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Acetylchlorid α-Methyl-$\alpha.\delta$-diphenyl-fulgid $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(CH_3):C-CO \\ C_6H_5 \cdot CH:C-CO \end{matrix} \!\!> O$ (Syst. No. 2485).

Monoäthylester $C_{21}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_{17}H_{14} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd, γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure-diäthylester (S. 907) und Natriumäthylat (STOBBE, *A.* **380**, 54). — Krystalle. F: 172—173°.

4. **δ-Methyl-$\alpha.\alpha$-diphenyl-$\alpha.\gamma$-pentadien-$\beta.\gamma$-dicarbonsäure, Isopropyliden-diphenylmethylen-bernsteinsäure, $\alpha.\alpha$-Dimethyl-$\delta.\delta$-diphenyl-fulgensäure** $C_{20}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Man kondensiert $\gamma.\gamma$-Dimethyl-itaconsäure-diäthylester (Bd. II, S. 786) und Benzophenon in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat und verseift den zunächst entstandenen Monoäthylester mit Barythydrat (STOBBE, LENZNER, *B.* **38**, 3680). Läßt sich in analoger Weise auch aus $\gamma.\gamma$-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester (S. 949) und Aceton darstellen (ST., L.; ST., *A.* **380**, 56). — Krystalle. Erweicht bei 188°; schmilzt bei 201° unter Zersetzung und Gelbfärbung (ST., L.; ST., Privatmitteilung). Leicht löslich in 90%igem Alkohol, schwer in Wasser, Äther, Chloroform (ST., L.). Löst sich unter Zersetzung in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe (ST., *A.* **380**, 56). — Gibt mit Acetylchlorid $\alpha.\alpha$-Dimethyl-$\delta.\delta$-diphenyl-fulgid $\begin{matrix} (CH_3)_2C:C \cdot CO \\ (C_6H_5)_2C:C \cdot CO \end{matrix} \!\!> O$ (Syst. No. 2485) (ST., L.).

Monoäthylester $C_{22}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_{18}H_{16} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von $\gamma.\gamma$-Dimethyl-itaconsäure-diäthylester und Benzophenon in äther. Lösung mit Natriumäthylat (STOBBE, LENZNER, *B.* **38**, 3679). — Prismen. F: 137,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

5. **$\alpha.\eta$-Diphenyl-$\alpha.\zeta$-heptadien-$\beta.\zeta$-dicarbonsäure, $\alpha.\alpha'$-Dibenzal-pimelinsäure** $C_{21}H_{20}O_4 = CH_2[CH_2 \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Man erhitzt den Tetraäthylester der $\alpha.\alpha'$-Dicarboxy-pimelinsäure (Bd. II, S. 866) mit Natrium, gelöst in absol. Alkohol, und Benzalchlorid, behandelt das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischem Kali und erhitzt die erhaltene Säure auf 200—220° (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* **59**, 850). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 192—193°. Sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin, schwer in $CHCl_3$ und CS_2, leicht in heißem Alkohol. — $Ag_2C_{21}H_{18}O_4$. Amorpher Niederschlag.

6. **$\alpha.\vartheta$-Diphenyl-$\beta.\zeta$-octadien-$\delta.\varepsilon$-dicarbonsäure(?), $\alpha.\alpha'$-Bis-[γ-phenyl-α-propenyl]-bernsteinsäure(?)** $C_{22}H_{22}O_4 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH(CO_2H)-]_2$ (?). *B.* Durch Reduktion von Dicinnamalbernsteinsäure (S. 966) mit Natriumamalgam (FITTIG, BATT, *A.* **331**, 170). — Nadeln (aus Aceton). F: 182°. Löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig, unlöslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Anhydrid [Nadeln aus Äther; F: 164°]. Mit Brom in Äther entsteht das entsprechende Tetrabromid (S. 943). — $Ag_2C_{22}H_{20}O_4$. Lichtempfindlicher Niederschlag. In Wasser unlöslich. — $BaC_{22}H_{20}O_4$. Krystallpulver.

7. **$\alpha.\delta$-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-$\alpha.\gamma$-butadien-$\beta.\gamma$-dicarbonsäure, Dicuminalbernsteinsäure** $C_{24}H_{26}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form, $\alpha.\delta$-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäure. *B.* Neben Iso-[$\alpha.\delta$-bis-(4-isopropyl-phenyl)-fulgensäure] (S. 962), γ-[4-Isopropyl-phenyl]-itaconsäure (S. 911) und γ-[4-Isopropyl-phenyl]-paraconsäure (Syst. No. 2619), bei der Kondensation von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester mit 2 Mol.-Gew. Cuminol durch 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Äther (STOBBE, *A.* **380**, 62). — Weißlichgraue Krystalle aus Chloroform mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Chloroform. Die chloroformfreie Verbindung ist schwefelgelb. F: 220° (Zers.). Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol. Die Alkalisalze sind farblos. — Gibt in Sodalösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam

unter Einleiten von CO_2 $\alpha.\delta$-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-butan-$\beta.\gamma$-dicarbonsäure (S. 943). Liefert mit kaltem Acetylchlorid $\alpha.\delta$-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-fulgid $\begin{matrix} C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO \\ C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO \end{matrix}\!\!>O$ (Syst. No. 2485).

b) Höherschmelzende Form, Iso-[$\alpha.\delta$-bis-(4-isopropyl-phenyl)-fulgensäure]. *B.* Der Monoäthylester entsteht bei der Kondensation von 2 Mol.-Gew. Cuminol mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure-diäthylester durch 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol, neben $\alpha.\delta$-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäure (S. 961), γ-[4-Isopropyl-phenyl]-itaconsäure (S. 911) und γ-[4-Isopropyl-phenyl]-paraconsäure (Syst. No. 2619); man verseift den Monoäthylester durch mehrtägiges Kochen mit Natronlauge (STOBBE, *A.* **380**, 63). — Farblose Krystalle aus Chloroform mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Chloroform. Auch die chloroformfreie Säure ist farblos. F: 225° (Zers.). — Wird in Sodalösung durch Behandlung mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 zu $\alpha.\delta$-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-butan-$\beta.\gamma$-dicarbonsäure (S. 943) reduziert. Geht beim Kochen mit Acetylchlorid in Iso-[$\alpha.\delta$-bis-(4-isopropyl-phenyl)-fulgid] $\begin{matrix} C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO \\ C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO \end{matrix}\!\!>O$ (Syst. No. 2485) über.

11. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{12}O_4$.

1. ***2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1), 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure, Chrysodiphensäure*** $C_{18}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen der durch Umlagerung des Monoxims des Chrysochinons (Bd. VII, S. 828) entstehenden beiden Amidsäuren 2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1)-amid (s. u.) und 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-amid (S. 963) mit Ätznatron bei 210—220° (GRAEBE, GNEHM, *B.* **35**, 2745; *A.* **335**, 114). — F: 199° (korr.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (GR., GN.). — Gibt mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid der Chrysodiphensäure $\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot CO \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}\!\!>O$ (Syst. No. 2486) (GR., GN.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht die Chrysoketoncarbonsäure $\begin{matrix} C_{10}H_5\cdot CO_2H \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO$ (Syst. No. 1303) neben geringen Mengen einer isomeren Säure (GR., GN.). Chrysodiphensäure gibt beim Esterifizieren mit Methylalkohol und HCl bei Zimmertemperatur nur den 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-methylester (s. u.), auch bei Wasserbadtemperatur bilden sich nur sehr geringe Mengen des Chrysodiphensäure-dimethylesters (s. u.) (GR., GN.). Dieser wird durch Umsetzung des Disilbersalzes der Chrysodiphensäure mit Methyljodid bei 100° erhalten (GR., GN., *A.* **335**, 118). — $Ag_2C_{18}H_{10}O_4$. Farbloser Niederschlag (GR., GN.).

2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1)-methylester $C_{19}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_{10}H_6\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Chrysodiphensäure-dimethylester (s. u.) mit methylalkoholischem Kali (GRAEBE, GNEHM, *A.* **335**, 117). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 171,5°. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-methylester $C_{19}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_{10}H_6\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der Chrysodiphensäure mit Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (GRAEBE, GNEHM, *A.* **335**, 117). Beim Erwärmen des Anhydrids der Chrysodiphensäure mit Methylalkohol (GR., GN.). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 142°. Löslich in Natriumcarbonat. — $AgC_{19}H_{13}O_4$.

Chrysodiphensäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_{10}H_6\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus chrysodiphensaurem Silber und Methyljodid bei 100° (GRAEBE, GNEHM, *A.* **335**, 117, 118). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 90°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischem Kali den 2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1)-methylester (s. o.).

2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1)-amid $C_{18}H_{13}O_3N = H_2N\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisches von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf das Monoxim des Chrysochinons (Bd. VII, S. 828) bei 100°, neben 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-amid (S. 963) (GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 274; GR., GNEHM, *A.* **335**, 114; GR., *A.* **335**, 122). — Krystalle (aus Alkohol). F: 275°

(Gr., *A.* **335**, 124). — Wird durch Salzsäure bei 150° nicht verseift (Gr., *A.* **335**, 124). Liefert beim Schmelzen mit Ätznatron Chrysodiphensäure (Gr., Gn., *B.* **35**, 2745; *A.* **335**, 115). Beim Erwärmen mit unterchlorigsaurem Natrium in alkal. Lösung entsteht „α-Naphthophenanthridon" (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3190) (Gr., *A.* **335**, 126).

—NH·CO—

2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-amid $C_{18}H_{13}O_3N = HO_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisches von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf das Monoxim des Chrysochinons (Bd. VII, S. 828) bei 100°, neben 2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1)-amid (S. 962) (Graebe, Hönigsberger, *A.* **311**, 274; Gr., Gnehm, *A.* **335**, 114; Gr., *A.* **335**, 122). Bei 15—30 Minuten langem Erwärmen des Anhydrids der Chrysodiphensäure mit 10%iger Ammoniaklösung (Gr., Gn., *A.* **335**, 119). — F: 220° (Gr., H.; Gr., Gn., *A.* **335**, 119). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes (Gr., H.). Etwas löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Gr., H.). — Wird durch Salzsäure bei 150° unter CO_2-Abspaltung größtenteils in β-Chrysensäure (S. 711) übergeführt (Gr., *A.* **335**, 124). Liefert beim Schmelzen mit Ätznatron Chrysodiphensäure (S. 962) (Gr., Gn., *B.* **35**, 2745; *A.* **335**, 115). Beim Erwärmen mit unterchlorigsaurem Alkali in alkal. Lösung entsteht „β-Naphthophenanthridon" (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3190) (Gr., *A.* **335**, 128).

—CO·NH—

2. ***4-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(2), 2-[3-Carboxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure*** $C_{18}H_{12}O_4$, s. Formel I. *B.* Aus Allochrysoketoncarbonsäure

I. $\cdot CO_2H$ $\cdot CO_2H$ II. $\cdot CO_2H$ —CO—

(Formel II) (Syst. No. 1303) beim Schmelzen mit Kali (Bucher, *Am. Soc.* **30**, 1260). — Krystalle (aus Eisessig). F: 288°.

3. ***1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. Michael, *B.* **39**, 1909, 1912; Stobbe, *B.* **40**, 3373. — *B.* Entsteht in Form ihres Anhydrids (Syst. No. 2486) beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure (S. 633) mit Essigsäureanhydrid (Mi., Bucher, *Am.* **20**, 89; Mi., *B.* **39**, 1909; Mi., Bu., *B.* **41**, 70) oder mit Phosphoroxychlorid (Mi., *B.* **39**, 1911; vgl. Lanser, *B.* **32**, 2478; L., Halvorsen, *B.* **35**, 1407). Das Anhydrid entsteht ferner durch längere Belichtung einer jodhaltigen, gesättigten Benzol- oder Chloroformlösung des α.δ-Diphenyl-fulgids $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO \end{matrix} \!\!> O$ (Syst. No. 2485) (St., *B.* **40**, 3378; *Ch. Z.* **31**, 976). Man erhält die freie Säure durch Lösen des Anhydrids in Alkali (Mi., *B.* **39**, 1912; St.) oder Piperidin (St.) und darauffolgendes Ansäuern. — Blättchen (aus Wasser). Zeigt bei langsamem Erhitzen genau denselben Schmelzpunkt (255°) wie ihr Anhydrid; die Gleichheit der Schmelzpunkte von Säure und Anhydrid ist darauf zurückzuführen, daß die erstere weit unterhalb der Schmelztemperatur, schon bei 140—150°, ein Molekül Wasser verliert und dabei glatt, ohne Änderung des Aggregatzustandes, in das Anhydrid übergeht (St., *B.* **40**, 3379; vgl. Ruhemann, Merriman, *Soc.* **87**, 1394; Mi., *B.* **39**, 1912, 1913). — Bei der Oxydation mit 3 Tln. Permanganat in alkal. Lösung entstehen neben o-Benzoyl-benzoesäure und anderen Produkten zwei Ketonsäuren, die bei der weiteren Oxydation Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) (S. 1003) liefern (Bu., *Am. Soc.* **30**, 1247). Geht beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 100° in Allochrysoketon-carbonsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1303) über (Bu., *Am. Soc.* **30**, 1257). Durch Destillation des Bariumsalzes mit Barythydrat entsteht α-Phenyl-naphthalin (Mi., Bu., *Am* **20**, 110; *B.* **41**, 70). Gibt mit Resorcin eine in alkal. Lösung fluorescierende Substanz (Manthey, *B.* **30**, 3085). — $Na_2C_{18}H_{10}O_4 + H_2O$. Krystalle (aus warmer konz. Lösung in verd. Alkohol) (St.). — $Na_2C_{18}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Krystalle (aus verd. Lösung in verd. Alkohol) (St.). — $Na_2C_{18}H_{10}O_4 + 4^1/_2H_2O$. Weiße Tafeln. Löslich in Wasser (Mi., Bu., *Am.* **20**, 93). — $Ag_2C_{18}H_{10}O_4$. Körniger Niederschlag (Mi., Bu., *Am.* **20**, 94). — $CaC_{18}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (Mi., Bu., *Am.* **20**, 94). — $BaC_{18}H_{10}O_4 + 4H_2O$ (?). Körniger Niederschlag (Mi., Bu., *Am.* **20**, 94).

$\cdot CO_2H$ —CO—

2-Methylester $C_{19}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Pfeiffer, Möller, *B.* **40**, 3840. — *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Natrium in eine heiße, methylalkoholische Lösung des entsprechenden Dimethylesters (Lanser, Halvorsen, *B.* **35**, 1408). — Nädelchen (aus Alkohol oder Benzol-Ligroin). F: 207° (Zers.) (L., H.). — $AgC_{19}H_{13}O_4$. Weißes Pulver (L., H.).

Dimethylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) und Methyljodid (LANSER, *B.* **32**, 2481; MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 95). Aus dem Anhydrid der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) $C_6H_5 \cdot C_{10}H_5{<}^{CO}_{CO}{>}O$ (Syst. No. 2486) durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure (M., B., *Am.* **20**, 94). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 118—120° (M., B.), 121° (L.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol und heißem Äther (M., B.).

2-Äthylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Natrium in die heiße, alkoh. Lösung des Diäthylesters (LANSER, HALVORSEN, *B.* **35**, 1409) oder beim allmählichen Eintragen des Diäthylesters in eine 55—60° warme, konz. alkoh. Kalilösung (PFEIFFER, MÖLLER, *B.* **40**, 3841). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin oder Alkohol). Krystallisiert aus gewöhnlichem Chloroform mit 4 H_2O in Nadeln; verliert das Krystallwasser bei 100° (PF., M.). F: 202—203° (PF., M.), 207° (Zers.) (L., H.). Fast unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (PF., M.). — Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes mit bei 350° getrocknetem Calciumhydroxyd entsteht bei 325° eine Verbindung, die aus Methylalkohol in bräunlichgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 157° krystallisiert [vielleicht 3.4-Benzo-fluorenon[1]), s. nebenstehende Formel] (PF., M.). — $NaC_{20}H_{15}O_4 + 6H_2O$. Blättchen. Wird bei 100° wasserfrei (PF., M.). — $AgC_{20}H_{15}O_4$. Weißer Niederschlag (L., H.). — $Ca(C_{20}H_{15}O_4)_2$. Nadeln (PF., M.).

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von Phenylpropiolsäureäthylester auf 210° im geschlossenen Rohr (PFEIFFER, MÖLLER, *B.* **40**, 3841). — Tafeln (aus Ligroin). F: 127—128° (PF., M.), 129—130° (LANSER, *B.* **32**, 2481). — Liefert beim Verseifen mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge den 2-Äthylester (s. o.) (PF., M.).

Monoamid $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung des Anhydrids der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (LANSER, HALVORSEN, *B.* **35**, 1410). — Das freie Amid ist nicht bekannt. Bei dem Versuch, es aus seinem Ammoniumsalz durch Säuren zu gewinnen, erhält man das Anhydrid der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3). Beim Sublimieren des Ammoniumsalzes entsteht das Imid der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) $C_6H_5 \cdot C_{10}H_5{<}^{CO}_{CO}{>}NH$ (Syst. No. 3228). — Ammoniumsalz. Voluminöser Niederschlag. — $AgC_{18}H_{12}O_3N$. Weißer Niederschlag.

2. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{16}O_4$.

1. *β-Phenyl-β-[naphthyl-(1)]-äthan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-[naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure* $C_{20}H_{16}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Monoamid $C_{20}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester-nitril (s. u.) durch 2-stdg. Kochen mit alkoh. Kali (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 350). — Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 170—180°; beginnt bei langsamem Erhitzen schon unterhalb 135° CO_2 abzuspalten. — Wird durch saure Permanganatlösung zu Phenyl-α-naphthyl-keton (Bd. VII, S. 510) oxydiert.

Äthylester-nitril, β-Phenyl-β-[naphthyl-(1)]-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{22}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von α-Cyan-zimtsäure-äthylester (S. 894) mit α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Wasser (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 349). — Platten (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, löslich in siedendem Alkohol, Aceton, schwer löslich in Äther.

2. *δ-Methyl-α-diphenylen-α.γ-pentadien-β.γ-dicarbonsäure, Isopropylidenfluorenyliden-bernsteinsäure, α.α-Dimethyl-δ-diphenylen-fulgensäure* $C_{20}H_{16}O_4 = {}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C{:}C(CO_2H) \cdot C(CO_2H){:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Monoäthylester beim Kochen mit Barythydrat (STOBBE, *A.* **380**, 125). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Aceton). F: 208°. — Liefert mit Acetylchlorid α.α-Dimethyl-δ-diphenylen-fulgid $(CH_3)_2C{:}C{-}CO{\diagdown}O$, ${}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C{:}C{-}CO{\diagup}$.

[1]) Diese Auffassung wird in einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Mitteilung von PFEIFFER (*B.* **49**, 2425) bestätigt.

Monoäthylester $C_{22}H_{20}O_4 = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)_2$ bezw. $\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Fluorenon (Bd. VII, S. 465) und γ.γ-Dimethyl-itaconsäure-diäthylester (Bd. II, S. 786) mit Natriumäthylat (STOBBE, *A.* **380**, 124). — $NaC_{22}H_{19}O_4$. Krystalle (aus 80%igem Alkohol). Liefert beim Kochen mit Barythydrat α.α-Dimethyl-δ-diphenylen-fulgensäure.

3. **2.4-Diphenyl-cyclobutan-di-[β-acrylsäure]-(1.3)** $C_{22}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot CH:CH\cdot HC<\frac{CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}>CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) (S. 1005) im Vakuum auf 170—180° (RIIBER, *B.* **35**, 2414). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 204°. Löslich in Aceton, Alkohol, schwer löslich in Methylalkohol, ziemlich in Benzol und Wasser. — $Ag_2C_{22}H_{18}O_4$.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[β-brom-β-acrylsäure]-(1.3) $C_{22}H_{18}O_4Br_2 = HO_2C\cdot CH:CBr\cdot HC<\frac{CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}>CH\cdot CBr:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) (S. 1005) in Eisessig 4 At.-Gew. Brom und fällt durch Hinzufügen von Eis das Bromadditionsprodukt dieser Säure aus; dieses geht schnell unter Abspaltung von CO_2 und HBr in 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[β-brom-β-acrylsäure]-(1.3) über (KOHLER, *Am.* **28**, 237). — Platten. F: 245° (Zers.). Unlöslich in Chloroform und Ligroin, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol. — Bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung entsteht quantitativ α-Truxillsäure (S. 952).

Dimethylester $C_{24}H_{22}O_4Br_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH:CBr\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CBr:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[β-brom-β-acrylsäure]-(1.3) mit Chlorwasserstoff (KOHLER, *Am.* **28**, 239). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Ziemlich löslich in Methylalkohol, leicht in Alkohol und Aceton.

12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. **Pyrendicarbonsäure** $C_{18}H_{10}O_4 = C_{16}H_8(CO_2H)_2$.

Dinitril, Dicyanpyren $C_{18}H_8N_2 = C_{16}H_8(CN)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Destillieren des Kaliumsalzes der Pyrendisulfonsäure (Syst. No. 1542) mit Kaliumferrocyanid (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* **4**, 255). — Gelbes körniges Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; die Lösungen fluorescieren sehr stark grün. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali äußerst langsam angegriffen.

2. **Dicarbonsäuren** $C_{21}H_{16}O_4$.

1. ***Triphenylmethan-4.α-dicarbonsäure, Diphenyl-[4-carboxy-phenyl]-essigsäure, 4-Carboxy-triphenylessigsäure*** $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphenyl-p-tolyl-essigsäure (S. 716) durch Oxydation mit Permanganat in sodaalkal. Lösung (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 662). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 246—247°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwerer in Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform. — Wird durch kalte konz. Schwefelsäure unter CO-Entwicklung in Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1093) übergeführt. Spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt CO_2 ab unter Bildung von Triphenylmethan-carbonsäure-(4) (S. 714). — $Ag_2C_{21}H_{14}O_4$. Weißer Niederschlag.

2. ***Triphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4), 4-Benzhydryl-isophthalsäure*** $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.3-Diphenyl-phthalid-carbonsäure-(6) $HO_2C\cdot C_6H_3<\frac{C(C_6H_5)_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2619) mit Natronlauge und Zinkstaub (HEMILIAN, *B.* **19**, 3068). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 278°. Sublimiert teilweise. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. — Zerfällt beim Glühen mit Bariumhydroxyd in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von alkal. Permanganatlösung zu 3.3-Diphenyl-phthalid-carbonsäure-(6) oxydiert. — $Ag_2C_{21}H_{14}O_4$. Käsiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $CaC_{21}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Nadeln.

3. ***Triphenylmethan-dicarbonsäure-(2.5), Benzhydryl-terephthalsäure*** $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von 3.3-Diphenyl-phthalid-carbonsäure-(5) $HO_2C\cdot C_6H_3<{C(C_6H_5)_2 \atop CO}>O$ (Syst. No. 2619) mit Zinkstaub und Natronlauge (HEMILIAN, *B.* **16**, 2375). — Nadeln (aus Eisessig). F: 278—280°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung smaragdgrün, indigoblau, violett und schließlich intensiv purpurrot. — Zerfällt beim Glühen mit Bariumhydroxyd in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von alkal. Permanganatlösung zu 3.3-Diphenyl-phthalid-carbonsäure-(5) oxydiert. — $Ag_2C_{21}H_{14}O_4$. Amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Schwärzt sich am Licht. — $BaC_{21}H_{14}O_4 + 5H_2O$. Nadeln.

3. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{18}O_4$.

1. ***α.ϑ-Diphenyl-α.γ.ε.η-octatetren-δ.ε-dicarbonsäure, Dicinnamalbernsteinsäure, α.δ-Distyryl-fulgensäure*** $C_{22}H_{18}O_4 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)-]_2$. *B.* Dicinnamalbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2487) wird neben anderen Produkten beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und trocknem bernsteinsaurem Natrium auf 130° erhalten; die Salze der Dicinnamalbernsteinsäure entstehen beim Kochen des Anhydrids mit Alkalien (FITTIG, BATT, *A.* **331**, 168). — Gelbliches, amorphes Pulver. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid in das Anhydrid über. Mit Natriumamalgam entsteht α.α'-Bis-[γ-phenyl-α-propenyl]-bernsteinsäure (?) (S. 961). — $Ag_2C_{22}H_{16}O_4$. Schwach gelb gefärbter Niederschlag. — $CaC_{22}H_{16}O_4 + 4H_2O$. Gelbes Pulver. — $BaC_{22}H_{16}O_4 + 4H_2O$. Gelbes unlösliches Pulver.

2. ***β.β.β-Triphenyl-äthan-α.α-dicarbonsäure, β.β.β-Triphenyl-isobernsteinsäure, Triphenylmethyl-malonsäure*** $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_3C\cdot CH(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{24}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_3C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Triphenylcarbinol und Malonsäuredimethylester, neben anderen Produkten (FOSSE, *C. r.* **145**, 1292). — F: 130—131° (Quecksilberbad).

Diäthylester $C_{26}H_{26}O_4 = (C_6H_5)_3C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Triphenyl-brommethan und Natriummalonsäurediäthylester in Gegenwart von absol. Äther (HENDERSON, *Soc.* **51**, 225). Aus Triphenylcarbinol und Malonsäurediäthylester, neben anderen Produkten (FOSSE, *C. r.* **145**, 1292). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 133° (H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther (H.). — Zerfällt beim Erhitzen mit alkoh. Kali in Alkohol, CO_2 und β.β.β-Triphenyl-propionsäure (S. 716) (H.).

Triphenylmethyl-cyanessigsäure A $C_{22}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_3C\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Triphenylcarbinol mit Cyanessigsäure, neben Triphenylmethyl-cyanessigsäure B (FOSSE, *C. r.* **145**, 198; vgl. *Bl.* [3] **35**, 1017). — Krystallisiert aus Äther mit 1 Mol. Äther, welches im Vakuum bei 60—70° nach einiger Zeit entweicht (F., *C. r.* **145**, 198). Die trockne Substanz schmilzt gegen 155° (Quecksilberbad) und geht dabei in das β.β.β-Triphenyl-propionitril A (S. 716) über (F., *C. r.* **145**, 198). In den üblichen Lösungsmitteln leichter löslich und weniger beständig als das Isomere B (F., *C. r.* **145**, 198). — Das Natriumsalz zersetzt sich in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade in Na_2CO_3 und β.β.β-Triphenyl-propionitril A (F., *C. r.* **145**, 198).

Triphenylmethyl-cyanessigsäure B $C_{22}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_3C\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Neben Triphenylmethyl-cyanessigsäure A beim Erhitzen von Triphenylcarbinol mit Cyanessigsäure (FOSSE, *C. r.* **145**, 198). — Schmilzt bei 175° (Quecksilberbad) und geht dabei in β.β.β-Triphenyl-propionitril B (S. 716) über.

4. **α.β.γ-Triphenyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α.β.α'-Triphenyl-glutarsäure** $C_{23}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinitril (S. 967) entsteht aus α-Phenyl-zimtsäure-nitril (S. 692) und Benzylcyanid (S. 441) in Alkohol bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat; man verseift durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180—200° (HENZE, *B.* **31**, 3061). — Nädelchen (aus verd. Alkohol), die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten, das sie bei 100° abgeben. F: 236—237° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin und Äther. — Gibt bereits bei gewöhnlicher Temp. mit Acetylchlorid das bei 198—199° schmelzende Anhydrid (Syst. No. 2487). — $Ag_2C_{23}H_{18}O_4$. Schwärzt sich langsam am Licht.

Diäthylester $C_{27}H_{28}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der α.β.α'-Triphenyl-glutar-

säure (Henze, *B.* **31**, 3064). Beim Erhitzen des Silbersalzes der *α.β.α'*-Triphenyl-glutarsäure mit Äthyljodid (H., *B.* **31**, 3065). — Flocken (aus eiskaltem $CHCl_3$ + Petroläther), die leicht verschmieren, bei 95° sintern und sich langsam bis gegen 110° verflüssigen.

Amid-nitril $C_{23}H_{20}ON_2$ = $NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine siedende, wäßrig-alkoholische Lösung des *α.β.α'*-Triphenyl-glutarsäure-dinitrils (s. u.) (Henze, *B.* **31**, 3064). — Krystalle (aus Alkohol).

Dinitril $C_{23}H_{18}N_2$ = $NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* s. im Artikel *α.β.α'*-Triphenyl-glutarsäure. — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 137—138° (Henze, *B.* **31**, 3061). — Zerfällt bei ca. 320° in Benzylcyanid, *α*-Phenyl-zimtsäure-nitril (S. 692) und etwas HCN. Die Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert HCN, Dibenzyl (Bd. V, S. 598) und *β*-Phenyl-äthylamin (Syst. No. 1704). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge entstehen Phenylessigsäure und eine Säure vom Schmelzpunkt 188—190°. Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure bildet sich das Amid-nitril. Wird durch 6-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180—200° in *α.β.α'*-Triphenyl-glutarsäure übergeführt.

5. Dicarbonsäuren $C_{24}H_{22}O_4$.

1. ***α.α.δ-Triphenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α-Benzyl-α'-benzhydryl-bernsteinsäure*** $C_{24}H_{22}O_4$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigschmelzenden Form bei der Reduktion von Triphenylfulgensäure (S. 968) mit Natriumamalgam (Stobbe, v. Vigier, *B.* **37**, 2668). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 205°. — Wird auch bei 11-stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 180—200° im geschlossenen Rohr nicht in die niedrigschmelzende Form umgelagert.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Neben der hochschmelzenden Form bei der Reduktion von Triphenylfulgensäure (S. 968) mit Natriumamalgam (St., v. V., *B.* **37**, 2668). — Nädelchen (aus Äther + Petroläther). F: 175°. — Wird bei 8-stdg Erhitzen mit Salzsäure auf 180° im geschlossenen Rohr in die hochschmelzende Form umgelagert.

2. ***α.α'-p-Phenylen-bis-[β-phenyl-propionsäure], α.α'-p-Phenylen-di-[hydrozimtsäure]*** $C_{24}H_{22}O_4$ = $C_6H_4[CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Das Dinitril (s. u.) entsteht, wenn man p-Xylylendicyanid (S. 875) zu einer Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in absol. Alkohol gibt, 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid hinzufügt und schließlich auf dem Wasserbade erwärmt; man verseift das Dinitril durch Kochen mit Kalilauge (Rattner, *B.* **21**, 1319). — Krystallpulver. F: 251°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. Das Natriumsalz wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt. — $Ag_2C_{24}H_{20}O_4$. Pulveriger Niederschlag. — $BaC_{24}H_{20}O_4$ (getrocknet). Blättrig.

Dinitril $C_{24}H_{20}N_2$ = $C_6H_4[CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN]_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Öl. Nimmt beim Stehen über H_2SO_4 im Vakuum das Aussehen eines gelblichen Harzes an (Rattner, *B.* **21**, 1318).

3. ***β.β'-Phenylen-bis-[β-phenyl-propionsäure], β.β'-Phenylen-di-[hydrozimtsäure]*** $C_{24}H_{22}O_4$ = $C_6H_4[CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von gewöhnlicher Zimtsäure mit Benzol und konz. Schwefelsäure auf 50° (Liebermann, Hartmann, *B.* **25**, 2124). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 235°. Schwer löslich in Äther. — $Ag_2C_{24}H_{20}O_4$. Pulveriger Niederschlag. — $BaC_{24}H_{20}O_4$ + 7 H_2O. Nädelchen.

6. 1.4.1'.4'-Tetramethyl-5.8.5'.8'-tetrahydro-dinaphthyl-(2.2')-di-[α-propionsäure]-(7.7'), Bis-dihydrosantinsäure $C_{30}H_{34}O_4$ =

$$HO_2C\cdot(CH_3)HC\cdot C{\lt}\!\!\begin{matrix}CH_2\\ \end{matrix}\ldots \quad \text{(Strukturformel: zwei Tetrahydronaphthalin-Ringe mit je zwei } CH_3 \text{, verknüpft in 2.2'; } HC\!=\!C \text{ und } CH_2\text{-Gruppen)} \ldots C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H.$$

B. Der Dimethylester entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch von 10 g Santonon oder Isosantonon (Syst. No. 2770) mit 400 ccm 90%igem Methylalkohol; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Barytlösung (Grassi-Cristaldi, *G.* **23** I, 60). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 215°; schwer löslich in kaltem Alkohol, in Äther, Benzol und in kaltem Eisessig; unlöslich in Alkalihydroxyden und -carbonaten in der Kälte; $[\alpha]_D^{22}$: + 34,46° (1,6488 g in 100 ccm Eisessig) (G.-C.). — Liefert bei der Oxydation

mit $4^0/_0$iger alkal. Permanganatlösung 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-di-[β-acrylsäure]-(4.4') (1005 S.) und 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyl-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4') (S. 1003) (GRASSI-CRISTALDI, TOMARCHIO, *G.* **30** II, 123).

Dimethylester $C_{32}H_{38}O_4 = C_{28}H_{32}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus absol. Äther + absol. Alkohol). F: 131°; sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, löslich in warmem Alkohol und warmem Äther, schwer in Ligroin; $[\alpha]_D^{20}$: + 95,95° (2,658 g in 100 ccm Benzol) (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **23** I, 60).

13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. **α.α.δ-Triphenyl-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-benzal-bernsteinsäure, Triphenylfulgensäure** $C_{24}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Kondensation von γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester (S. 949) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat in alkoh. Lösung (STOBBE, *B.* **30**, 95; *C.* **1900** II, 561; ST., KOHLMANN, NAOÚM, *B.* **37**, 2657; ST., BADENHAUSEN, *B.* **39**, 769) oder in äther. Lösung (ST., KRETSCHMAR, *B.* **39**, 771). Beim Kochen von γ-Phenyl-α-diphenylmethylen-paraconsäure $\begin{array}{l}C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot C:C(C_6H_5)_2 \\ O \text{———————} CO\end{array}$ (Syst. No. 2619) mit alkoh. Natron oder Natriumäthylatlösung (ST., B., *B.* **39**, 772). — Krystallisiert aus heiß gesättigter wäßr. Lösung in wasserfreien gelben Prismen (ST., K., N.; vgl. ST., *A.* **380**, 103). Wird aus der kalten wäßr. Lösung des Natriumsalzes durch Säure farblos gefällt, enthält dann $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die schon bei gewöhnlicher Temp. unter Gelbfärbung entweichen (ST., K., N.). Krystallisiert aus Chloroform in farblosen Prismen mit 2 Mol. Chloroform, die sehr schnell unter Gelbfärbung abgegeben werden (ST., K., N.; vgl. ST., *A.* **380**, 102). Die chloroformhaltige farblose Säure zersetzt sich nach schwacher vorheriger Erweichung bei 216—218° unter Rotfärbung und Umwandlung in das orangefarbene, bei 218° schmelzende Triphenylfulgid $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C:C \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO\end{array}\!\!>O$ (Syst. No. 2488) (ST., *A.* **380**, 103; ST., Privatmitteilung). Die aus den chloroformhaltigen Prismen durch Verwittern gewonnene schwefelgelbe chloroformfreie Triphenylfulgensäure zersetzt sich bereits bei 207° unter Rotfärbung (ST., *A.* **380**, 103). Triphenylfulgensäure löst sich leicht in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich löslich in Chloroform, sehr wenig in Petroläther, Wasser und Benzol (ST., K., N.). Färbt sich in konz. Schwefelsäure purpurrot (ST., *B.* **30**, 95; ST., K., N.). — Die Oxydation von Triphenylfulgensäure mit $KMnO_4$ + Pottasche führt zu Benzophenon, Benzoesäure und Oxalsäure (ST., K., N.; ST., B.). Triphenylfulgensäure liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam die beiden stereoisomeren α.α.δ-Triphenyl-butan-β.γ-dicarbonsäuren (S. 967) (ST., v. VIGIER, *B.* **37**, 2668). Gibt beim Übergießen mit Acetylchlorid sofort das orangefarbene Triphenylfulgid (ST., K., N.; ST., B.). — $Na_2C_{24}H_{16}O_4 + 6^1/_2 H_2O$. Weiße schiefwinklige Prismen (aus $90^0/_0$igem Alkohol); wird bei 115° wasserfrei; leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol; das wasserfreie Salz ist stark hygroskopisch (ST., K., N.). — $CaC_{24}H_{16}O_4 + 4 H_2O$. Schwer löslich in Wasser; verwittert im Exsiccator bei gewöhnlicher Temp. unter Verlust von 3 Mol. Krystallwasser; der Rest des Krystallwassers entweicht bei 130° (ST., K., N.). — $BaC_{24}H_{16}O_4 + 4 H_2O$. Schwer löslich in Wasser; verliert im Exsiccator bei gewöhnlicher Temp. 3 Mol. Wasser, bei 100° das letzte Molekül Wasser; das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch (ST., K., N.).

α.α-Diphenyl-δ-[4-chlor-phenyl]-fulgensäure $C_{24}H_{17}O_4Cl = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester, 4-Chlor-benzaldehyd und Natriumäthylat (STOBBE, *A.* **380**, 104). — Schwach gelbliche Nadeln (aus $60^0/_0$iger Essigsäure). F: 242° (Zers.). Löst sich in Alkohol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bald in Grün und dann in Lachsrot umschlägt. — $Na_2C_{24}H_{15}O_4Cl$. Krystallwasserhaltige weiße Tafeln. Wird bei 110° wasserfrei. — $BaC_{24}H_{15}O_4Cl$.

α.α-Diphenyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure $C_{24}H_{17}O_6N = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Der Monoäthylester entsteht aus 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243), γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester und Natriumäthylat in Alkohol; man verseift ihn durch Kochen mit $5^0/_0$iger Natronlauge (STOBBE, KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4083). — Hellgelbe Nadeln mit 1 Mol. Alkohol (aus $50^0/_0$igem Alkohol). Färbt sich bei 180° rot; schmilzt bei 223—224° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Äther. — Alkalische Permanganatlösung oxydiert zu Benzophenon und 2 Nitro-benzaldehyd oder 2-Nitro-benzoesäure (S. 370). Läßt sich durch ammoniakalische Eisenvitriollösung zu α.α-Diphenyl-δ-[2-amino-phenyl]-fulgensäure (Syst. No. 1908) reduzieren. Wird durch Kochen mit

Acetylchlorid in α.α-Diphenyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgid $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C:C\cdot CO\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2488) übergeführt. — $Na_2C_{24}H_{15}O_6N$. Gelbe Prismen (aus 50%igem Alkohol).

α.α-Diphenyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgensäure $C_{24}H_{17}O_6N = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Der Monoäthylester entsteht aus 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250), γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester und Natriumäthylat in Alkohol; man verseift ihn durch Kochen mit 5%iger Natronlauge (STOBBE, KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4085). — Gelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). Weiße ätherhaltige Krystalle (aus Äther + Petroläther), die bei 120° gelb und trübe werden, unter Verlust an Gewicht, und bei 221—222° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich löslich in Äther, schwer in Wasser. Verhält sich analog der α.α-Diphenyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure. — $Na_2C_{24}H_{15}O_6N$ (bei 120°). Gelbliche, wasserhaltige Krystalle.

α.α-Diphenyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgensäure $C_{24}H_{17}O_6N = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Der Monoäthylester entsteht aus 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256), γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester und Natriumäthylat in Alkohol; man verseift ihn durch Kochen mit 5%iger Natronlauge (STOBBE, KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4086). — Gelbe Prismen (aus Eisessig + Wasser). F: 238° (Zers.). Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig, sonst schwer löslich. — Verhält sich analog der α.α-Diphenyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure. — $Na_2C_{24}H_{15}O_6N$ (bei 120°). Hellgelbe wasserhaltige Prismen (aus 80%igem Alkohol). Schwer löslich.

2. **α.α-Diphenyl-δ-p-tolyl-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-[4-methyl-benzal]-bernsteinsäure, α.α-Diphenyl-δ-p-tolyl-fulgensäure** $C_{25}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297), γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester (S. 949) und Natriumäthylat in Alkohol (STOBBE, KOHLMANN, *B.* **37**, 2660). — Hellgelbe Prismen (aus 60%iger Essigsäure). F: 231°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, schwer in CS_2, Benzol und Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit Orangefarbe, die in Grün und dann in Bordeauxrot umschlägt. — Liefert mit Acetylchlorid α.α-Diphenyl-δ-p-tolyl-fulgid $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C:C\cdot CO\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2488). — $Na_2C_{25}H_{18}O_4$ (bei 110°). Wasserhaltige weiße Täfelchen (aus 80%igem Alkohol).

3. **α.α-Diphenyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-cuminal-bernsteinsäure, α.α-Diphenyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäure** $C_{27}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminol (Bd. VII, S. 318), γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester (S. 949) und Natriumäthylat in Alkohol (STOBBE, KOHLMANN, *B.* **37**, 2661). — Schwach gelbe Prismen (aus Benzol oder 60%iger Essigsäure). F: 229° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform und CS_2, unlöslich in leicht siedendem Petroläther. — Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht α.α-Diphenyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgid $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C:C\cdot CO\\ C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2488). — $Na_2C_{27}H_{22}O_4 + 3\,H_2O$. Weiße Tafeln (aus 80%igem Alkohol).

14. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$.

1. **α-Phenyl-δ-diphenylen-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Benzylidenfluorenyliden-bernsteinsäure, Phenyl-diphenylen-fulgensäure** $C_{24}H_{16}O_4 = \begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylenketon (Bd. VII, S. 465), γ-Phenyl-itaconsäure-diäthylester und Natriumäthylat (STOBBE, *A.* **380**, 126). — Orangefarbige Krystalle (aus verd. Eisessig). F: 206—208° (Zers.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Benzol und Petroläther; in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe löslich. — Liefert bei längerem Kochen mit Acetylchlorid Phenyl-diphenylen-fulgid $\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}C:C\cdot CO\\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2488).

2. **α.α.ζ-Triphenyl-α.γ.ε-hexatrien-β.γ-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-cinnamal-bernsteinsäure, α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgensäure** $C_{26}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester und Zimtaldehyd mit Natriumäthylat erhält man eine Säure $C_{26}H_{22}O_5$ (S. 949), welche beim Erhitzen auf 105° in die α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgensäure übergeht (STOBBE, *A.* **380**, 116). — F: 212—214° (Zers.). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff. — Geht an feuchter Luft wieder in die Säure $C_{26}H_{22}O_5$ über. — Liefert mit Acetylchlorid oder bei längerem Erhitzen auf 105° α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgid (Syst. No. 2488).

15. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_4$.

1. **α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure, Tetraphenylbernsteinsäure** $C_{28}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von Diphenylchloressigsäureester mit Silberpulver auf 120—130°; man verseift denselben durch Kali (BICKEL, *B.* **22**, 1538). — Schmilzt bei 260—262° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diäthylester $C_{32}H_{30}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — F: 88—89° (B., *B.* **22**, 1538).

Dinitril $C_{28}H_{20}N_2 = NC \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Man fügt Diphenylacetonitril (S. 674) zu einer Lösung von Natrium in absol. Alkohol und gibt dann eine äther. Lösung von Jod hinzu (AUWERS, MEYER, *B.* **22**, 1227). Aus Diphenylacetonitril mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat (NEURE, *A.* **250**, 148). Bei der Reduktion der Verbindung $C_{14}H_{10}O_4N_2$ (Bd. V, S. 605) mit salzsaurem Zinnchlorür in Gegenwart von Alkohol, neben Diphenylacetonitril (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* **233**, 349). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Schmelzen; äußerst schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Ligroin, schwer in Eisessig, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol (AU., M.).

2. **α.β.γ.δ-Tetraphenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α.α'-Diphenyl-α.α'-dibenzyl-bernsteinsäure** $C_{30}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(C_6H_5) \cdot C(CO_2H)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Dinitril $C_{30}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(C_6H_5) \cdot C(CN)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natrium, gelöst in Methylalkohol, und Jod, gelöst in Äther, auf α-Cyan-dibenzyl (S. 678) (CHALANAY, KNOEVENAGEL, *B.* **25**, 290). — Krystallpulver. F: 235°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol.

16. Dicarbonsäure $C_nH_{2n-36}O_4$.

α.α-Diphenyl-β-diphenylen-äthan-α.β-dicarbonsäure, Diphenyl-diphenylen-bernsteinsäure $C_{28}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C(CO_2H) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2488) entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Benzilsäure (Syst. No. 1089); man verseift das Anhydrid mit methylalkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 734). — Weiße Flocken. Verwandelt sich beim Trocknen in das Anhydrid.

17. Dicarbonsäure $C_nH_{2n-38}O_4$.

α.α; β.β-Bis-diphenylen-äthan-α.β-dicarbonsäure, α.α; α'.α'-Bis-diphenylen-bernsteinsäure $C_{28}H_{18}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{32}H_{26}O_4 = C_{28}H_{16}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylenchloressigsäureäthylester in Äther durch Silber (STAUDINGER, *B.* **39**, 3062). — Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: 168—169°. — Verharzt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge.

18. Dicarbonsäure $C_nH_{2n-40}O_4$.

α.α-Diphenyl-δ-diphenylen-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-fluorenyliden-bernsteinsäure, α.α-Diphenyl-δ-diphenylen-fulgensäure $C_{30}H_{20}O_4 = \overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{|}} > C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylenketon, γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester und Natriumäthylat (STOBBE, *A.* **380**, 128). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: ca. 201°. — Liefert mit Acetylchlorid α.α-Diphenyl-δ-diphenylen-fulgid.

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_6H_6O_6$.

1. ***Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)*** $C_6H_6O_6 = \underset{H_2C}{\overset{HO_2C\cdot HC}{|}} > C < \begin{smallmatrix} CO_2H \\ CO_2H \end{smallmatrix}$.

a) ***Inakt. Form*** $C_6H_6O_6 = C_3H_3(CO_2H)_3$. *B.* Der Triäthylester entsteht beim Versetzen von 16 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 4,6 g Natrium in 60 g absol. Alkohol und dann mit 26 g α.β-Dibrom-propionsäure-äthylester; man verseift den Ester durch konz. Natronlauge, säuert mit HCl an und schüttelt mit Äther aus (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **17**, 1186). Der Triäthylester entsteht auch aus α-Brom-acrylsäure-äthylester und Natriummalonsäurediäthylester (MICHAEL, *Am.* **9**, 122). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 184° (C., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $9,1\times10^{-3}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 577). Dissoziationskonstante für die zweite Stufe k_2 bei 25°: $4,1\times10^{-5}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 635). — Zerfällt bei 185—190° in CO_2 und das Anhydrid der cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2476) (C., G.). Läßt sich mit Hilfe von Alkaloiden in die optischen Komponenten spalten (E. BUCHNER, V. D. HEIDE, *B.* **38**, 3117).

Trimethylester $C_9H_{12}O_6 = C_3H_3(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Malonsäuredimethylester und α.β-Dibrom-propionsäure-methylester (BUCHNER, Habilitationsschrift [München 1891], S. 104; vgl. B., PAPENDIECK, *A.* **284**, 217). — Dickflüssig. Kp_{10} 160° (B., P.).

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_3H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* s. bei der Säure. — Flüssig. Kp: 276°; D^{15}: 1,127 (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **17**, 1186).

b) ***Rechtsdrehende Form*** $C_6H_6O_6 = C_3H_3(CO_2H)_3$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Säure mit Brucin oder Chinin (BUCHNER, V. D. HEIDE, *B.* **38**, 3117). — Zersetzt sich bei 187°. $[\alpha]_D^{25}$: +84,57°.

c) ***Linksdrehende Form*** $C_6H_6O_6 = C_3H_3(CO_2H)_3$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Säure mit Cinchonidin (BUCHNER, V. D. HEIDE, *B.* **38**, 3118). — Zersetzt sich bei 187°. $[\alpha]_D^{25}$: −84,65°.

2. ***Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_6H_6O_6 = HO_2C\cdot HC < \underset{CH\cdot CO_2H}{\overset{CH\cdot CO_2H}{|}}$.

a) ***trans-Form***[1]) $C_6H_6O_6 = C_3H_3(CO_2H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von trans-Cyclopropantetracarbonsäure-(1.1.2.3) (S. 990) (SCHACHERL, *A.* **229**, 95; BUCHNER, WITTER, *B.* **23**, 2584). Durch Oxydation von Pseudophenylessigsäure (S. 507) mit Kaliumpermanganat, neben Benzaldehyd, Benzoesäure, Phthalsäure und Terephthalsäure (BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 995). Beim Kochen von Cyclopropanhexacarbonsäure-hexaäthylester mit Barium-

---

[1]) Die trans-Konfiguration dieser Verbindung wird von ING, PERKIN in einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit (*Soc.* **125**, 1816) bestätigt. Gleichzeitig wird die früher (*Soc.* **47**, 826) von PERKIN beschriebene cis-Form der Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (F: 150—153°) als ein Gemisch der trans-Form mit Tricarballylsäure erkannt.

hydroxyd (Kötz, Stalmann, *J. pr.* [2] **68**, 166). Bei der Oxydation der 3-[x-Amino-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 1908) mit Kaliumpermanganat in anfangs alkal., schließlich schwach schwefelsaurer Lösung (Buchner, Perkel, *B.* **36**, 3781). Durch Oxydation von 3-[x-Amino-2-carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 1909) mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer, dann in schwach schwefelsaurer Lösung (Bu., Hediger, *B.* **36**, 3509). Der Trimethylester entsteht beim Destillieren des Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylesters (Syst. No. 3687) im Vakuum (Bu., *B.* **21**, 2640; Habilitationsschrift [München 1891], S. 106; Bu., Witter, *A.* **273**, 241, 245); man verseift mit alkoh. Kalilauge (B., *B.* **21**, 2641) oder mit Natronlauge (B., W., *A.* **284**, 219). — Kugelig vereinigte Nädelchen (aus Wasser). F: 220° (Bu., Wi., *B.* **21**, 2642; **23**, 2584). Geht bei der Destillation in das Anhydrid $C_6H_4O_5$ (Syst. No. 2620) über; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ (Bu., Habilitationsschrift [München 1891], S. 107, 108); löslich in 0,94 Tln. Wasser von 9° (B., Wi., *A.* **284**, 221). Wird von Natriumamalgam nicht verändert (Bu., Wi., *B.* **23**, 2583). Elektrisches Leitvermögen des Natriumsalzes: Ostwald, *Ph. Ch.* **2**, 903. — $Cu_3(C_6H_3O_6)_2$. Blaugrüner Niederschlag (Bu., Wi., *A.* **284**, 222). — $Ag_3C_6H_3O_6$ (bei 120°). Niederschlag (Bu., Wi., *A.* **284**, 222). — $Ca_3(C_6H_3O_6)_2 + 8H_2O$. Krystalle (Bu., Wi., *A.* **284**, 221). — $Ba_3(C_6H_3O_6)_2 + H_2O$ (bei 150°). Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird (Sch., *A.* **229**, 96). Schwer löslich (Bu., Wi., *A.* **284**, 222).

Trimethylester $C_9H_{12}O_6 = C_3H_3(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen der Cyclopropantricarbonsäure-(1.2.3) mit Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure im Wasserbad (Braren, Buchner, *B.* **34**, 996). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol oder kochendem Wasser). F: 58—59° (Bu., Habilitationsschrift [München 1891], S. 110), 57—58° (Br., Bu., *B.* **34**, 996). Kp_{180}: 224°; Kp_{16}: 158—165°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (Bu., Habilitationsschrift [München 1891], S. 110).

Dimethylester-amid $C_8H_{11}O_5N = (CH_3\cdot O_2C)_2C_3H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim kurzen Stehen des Trimethylesters mit alkoh. Ammoniak (Buchner, Witter, *A.* **284**, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

b) ***Derivat einer Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3), dessen sterische Konfiguration nicht bekannt ist.***

Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trinitril $C_6H_3N_3 = C_3H_3(CN)_3$. *B.* Aus dem Triäthylester der 1.2.3-Tricyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (S. 1006) beim Schütteln mit Barytwasser (Errera, Perciabosco, *B.* **34**, 3714). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 188—189° nach vorherigem Sintern. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

2. Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6$.

1. ***Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-essigsäure-(1)*** $C_7H_8O_6$ = $HO_2C\cdot HC\langle{}^{H_2C}\rangle C\langle{}^{CH_2\cdot CO_2H}_{CO_2H}$. *B.* Der Trimethylester entsteht bei 1-stdg. Erhitzen des Trimethylesters der Pyrazolin-dicarbonsäure-essigsäure (Syst. No. 3687) bei 35 mm auf 160—180°; man fraktioniert das Produkt im Vakuum und verseift den bei 190—200° übergehenden Anteil durch Kochen mit Natronlauge (Buchner, Dessauer, *B.* **27**, 880). — Krystallkruste (aus Äther). F: 212° (Zers.).

2. ***3-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)*** $C_7H_8O_6$ = $HO_2C\cdot HC\langle{}_{CH_3\cdot HC}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$. Zur Konstitution vgl. Preisweck, *B.* **36**, 1085. — *B.* Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und α-Chlor-crotonsäure-äthylester (Hjelt, *B.* **17**, 2833; Preisweck, *B.* **36**, 1085) oder α-Brom-crotonsäureester (P.); man verseift ihn mit einem großen Überschuß an Kalilauge (Hj.) oder mit Barytwasser (P.). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 185° unter CO_2-Entwicklung (Hj.), bei 215° unter Zersetzung (P.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (P.), schwerer in Äther (Hj.; P.). — Gegen $KMnO_4$ in Sodalösung beständig (P.). Geht beim Destillieren in das Anhydrid der 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2476) über (P.). Liefert mit Wasser bei 210° γ-Methyl-itaconsäure (Bd. II, S. 779) und γ-Methyl-paraconsäure $HO_2C\cdot CH\langle{}^{CH(CH_3)-O}_{CH_2\text{——}CO}$ (Syst. No. 2619) (P.). — $Ag_3C_7H_5O_6$. Flockiger Niederschlag (Hj.). — Calciumsalz. In kaltem Wasser leicht löslich, weniger in heißem (Hj.). — $Ba_3(C_7H_5O_6)_2 + 8H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser) (P.). In kaltem Wasser leicht löslich, weniger in heißem (Hj.).

Monoäthylester $C_9H_{12}O_6 = CH_3\cdot C_3H_2(CO_2H)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge auf den Triäthylester (s. u.) (Preisweck,

B. **36**, 1086; vgl. HJELT, *B.* **17**, 2833). — Tafeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Triklin pinakoidal. (WIIK, *B.* **17**, 2834; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 501). Schmilzt bei 70—71° und wird bei 100° wasserfrei; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 150° (P.). — Kaliumsalz. Schwer löslich (P.). — $Ag_2C_9H_{10}O_6$. Amorph (P.).

Triäthylester $C_{15}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* s. bei der Säure. — Zähflüssiges Öl. Kp_{15}: 163—164° (PREISWERK, *B.* **36**, 1085); Kp: 285—287° (HJELT, *B.* **17**, 2833).

3. ***1-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_7H_8O_6$ = $\begin{matrix} HO_2C \cdot HC \\ HO_2C \cdot HC \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt Methyl-pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester 1 Stunde lang bei 25 mm Druck auf 170—190° und fraktioniert dann den entstandenen Trimethylester im Vakuum; man verseift den Ester durch Kochen mit Natronlauge (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **27**, 877). — Warzen (aus Äther + Ligroin). F: 191°. — Beständig gegen $KMnO_4$ bei Gegenwart von Soda.

Trimethylester $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* s. bei der Säure. — Flache Nadeln (aus kochendem Wasser, Äther, Ligroin oder CS_2). F: 77°; Kp_{30}: 170—180° (B., D., *B.* **27**, 877).

3. Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.4) $C_8H_{10}O_6 = \begin{matrix} HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \\ HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$. *B.* Man stellt die rohe Säure vom Schmelzpunkt 115—125° wie unter b) angegeben her, führt diese mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid (Syst. No. 2620) über und kocht das fein gepulverte Anhydrid mit Wasser (BOTTOMLEY, PERKIN, *Soc.* **77**, 305). — Krystalle (aus Wasser). F: 146—148°. — Liefert bei 150—160° das Anhydrid zurück. — Calciumsalz. Unlöslich in kaltem Wasser.

b) Niedrigerschmelzende Form $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$. *B.* Man führt Pentan-$\alpha.\alpha.\gamma.\gamma.\varepsilon.\varepsilon$-hexacarbonsäure-hexaäthylester (Bd. II, S. 885) mit Brom in Gegenwart von Natriumäthylat in den Cyclopentanhexacarbonsäure-hexaäthylester über, verseift diesen mit methylalkoholischem Kali und zerlegt das entstandene Kaliumsalz mit Salzsäure; die freie Cyclopentanhexacarbonsäure wird bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf 200° erhitzt. Das hierbei erhaltene Säuregemisch wird mit Methylalkohol und Schwefelsäure verestert und das Estergemisch bei 15 mm Druck fraktioniert destilliert, wobei 2 Hauptfraktionen vom Siedepunkt 100—130° bezw. 167—170° erhalten werden. Letztere Fraktion, nach wiederholter Destillation unter 12 mm Druck bei 164—166° siedend, gibt bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali rohe Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.4) (Gemisch der höher- und der niedrigerschmelzenden Form) vom Schmelzpunkt 115—125°, die dann durch Umkrystallisieren mit konz. Salzsäure die Säure vom Schmelzpunkt 127—130° liefert (BOTTOMLEY, PERKIN, *Soc.* **77**, 303, 304). — Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 127—130°. — Liefert bei 150—160° kein Anhydrid. — Calciumsalz. In kaltem Wasser löslicher als in warmem.

4. Cyclohexan-tricarbonsäure-(1.1.4) $C_9H_{12}O_6$ =

$HO_2C \cdot HC \!<\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Man vermischt die Lösung von 4 g Natrium in 60 g absol. Alkohol mit 30 g Butan-$\alpha.\alpha.\delta.\delta$-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 862) und 17 g Äthylendibromid und erhitzt das Gemenge im geschlossenen Rohr 10 Stdn. lang auf 100°; man gibt dann Wasser hinzu, schüttelt wiederholt mit Äther und verdunstet den (mit Wasser gewaschenen und über $CaCl_2$ entwässerten) äther. Auszug. Den Rückstand kocht man 6 Stdn. lang mit einem Gemisch aus 1 Tl. H_2SO_4, 1 Tl. H_2O und 2 Tln. Eisessig (MACKENZIE, PERKIN, *Soc.* **61**, 174). — Krystalle (aus Wasser). F: 152—153°. Schwer löslich in Äther. — Zerfällt bei 200—220° in CO_2 und trans-Hexahydroterephthalsäure (S. 734).

5. Tricarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$.

1. ***2.2-Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.1.3), Carboxyapocamphersäure, Camphosäure*** $C_{10}H_{14}O_6$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot C(CO_2H)_2 \\ H_2C \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \!\!>\! C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. BREDT, *Ch. Z.* **20**, 842. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Camphen mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,3) auf dem Wasserbad erwärmt und das Reaktionsgemisch schließlich zu kleinem Volumen eindampft (MARSH, GARDNER, *Soc.* **59**, 649; **69**, 74). Aus Ketopinsäure (Syst. No. 1285) durch längeres Digerieren mit Kaliumpermanganatlösung oder durch Kochen mit 50%iger Salpetersäure unter allmählichem Zusatz von konz. Salpeter-

säure (GILLES, RENWICK, *P. Ch. S.* No. 182; *C.* **1897** II, 550). — Krystalle (aus Äther, Wasser oder konz. Salpetersäure). F: 199—200° (Zers.) (MA., GA., *Soc.* **69**, 74). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißer konz. Salpetersäure, schwer in Benzol und Petroläther, sehr wenig in kalter konz. Salpetersäure (MA., GA., *Soc.* **69**, 74). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von cis- und trans-Apocamphersäure (S. 741) bezw. von cis-Apocamphersäure-anhydrid (MA., GA., *Soc.* **59**, 650, 651; **69**, 80). Durch Behandlung mit PCl_5 und Brom und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser werden α-Brom-cis- und α-Brom-trans-apocamphersäure gebildet (GA., *P. Ch. S.* No. 219). — $NH_4C_{10}H_{13}O_6$. *B.* Scheidet sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung des neutralen Salzes aus (MA., GA., *Soc.* **69**, 75). Krystalle. F: 208—210° (Zers.). — $(NH_4)_3C_{10}H_{11}O_6$. *B.* Entsteht durch Sättigen einer äther. Lösung der Säure mit gasförmigem Ammoniak (MA., GA., *Soc.* **69**, 75). Zerfließlich. F: 198—199°. — $Pb_3(C_{10}H_{11}O_6)_2$ (bei 100°) (MA., GA., *Soc.* **69**, 76).

2. ***1.2-Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3), Camphotricarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)\cdot CO_2H$. Von den theoretisch möglichen Formen — 4 Paaren von Enantiostereomeren und 4 zugehörigen Racemformen — sind bekannt: eine rechtsdrehende Form, die zugehörige Racemform und eine mit beiden diastereoisomere, vermutlich optisch aktive Form, über deren optisches Verhalten nichts mitgeteilt ist.

a) ***„trans"-Camphotricarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)_3$.

α) Rechtsdrehende „trans"-Camphotricarbonsäure. *B.* Durch ca. 1-stdg. Erwärmen von 6 g aktiver „trans"-π-Camphansäure (Syst. No. 2619) mit 23 g Salpetersäure (D: 1,4) und 15 g Wasser (KIPPING, *Soc.* **69**, 952). Durch Erwärmen von π-Oxy-[d-camphersäure] (Syst. No. 1132) mit mäßig konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (K.). — Sechsseitige Tafeln (aus kaltem Wasser) mit 1/2 Mol. H_2O, das bei 100° entweicht; rhombisch (bisphenoidisch) (POPE, *Soc.* **69**, 978; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 744). Krystallisiert aus Äther oder Äther + Chloroform in wasserfreien Tafeln, aus konz. Salpetersäure in anscheinend wasserfreien Prismen. F: 195—196° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, mäßig leicht in Essigester, fast unlöslich in siedendem Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: + 37,2° (in Alkohol, c = 4,096). — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Beim Behandeln mit Brom und Phosphor und dann mit Wasser entstehen zwei Lactonsäuren $C_{10}H_{12}O_6$ der w-Oxy-camphotricarbonsäure (Syst. No. 2621). Geht beim Schmelzen mit Kali in die „cis"-Säure (s. u.) über. Durch kurzes Erhitzen auf 200—210°, besser durch 1/2-stdg. Erwärmen mit Acetylchlorid wird die „trans"-Camphotricarbonsäure in ihre Anhydrosäure $C_{10}H_{12}O_5$ (Syst. No. 2620) übergeführt. Beim Erhitzen der Lösung in konz. Schwefelsäure auf 150—160° entsteht die Anhydrosäure $C_{10}H_{12}O_5$ der „cis"-Camphotricarbonsäure (Syst. No. 2620). — $Ag_3C_{10}H_{11}O_6$ (bei 100°). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $CaC_{10}H_{12}O_6$ (bei 100°). Prismen.

β) Inaktive „trans"-Camphotricarbonsäure. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung der inaktiven „trans"-π-Camphansäure (Syst. No. 2619) in wenig konz. Salpetersäure (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 985). — Wasserfreie Prismen (aus kaltem Wasser). Monoklin (K., P., *Soc.* **71**, 986; *Z. Kr.* **30**, 455). F: 224—225° (Zers.); leicht löslich in kaltem Wasser, Aceton und Alkohol, ziemlich schwer in Äther, fast unlöslich in Chloroform (K., P., *Soc.* **69**, 985). — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid die Anhydrosäure $C_{12}H_{12}O_5$ (Syst. No. 2620) (K., P., *Soc.* **69**, 986).

b) ***„cis"-Camphotricarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)_3$. *B.* Aus der rechtsdrehenden „trans"-Camphotricarbonsäure durch Schmelzen mit Kali (KIPPING, *Soc.* **69**, 966). Die Anhydrosäure (Syst. No. 2620) entsteht bei ca. 1/4-stdg. Erhitzen der „trans"-Camphotricarbonsäure mit 2,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 150—160°; sie liefert mit Wasser „cis"-Camphotricarbonsäure (K.). — Wasserhaltige Prismen (aus Wasser oder Salzsäure). Rhombisch (bisphenoidisch) (POPE, *Soc.* **69**, 969; *Z. Kr.* **31**, 122; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 744). Das Krystallwasser entweicht langsam bei längerem Erhitzen auf 100°; gleichzeitig entsteht dabei schon Anhydrosäure. Die wasserhaltige Säure schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 145—150° unter Aufschäumen und wird wieder fest; die entstandene Anhydrosäure schmilzt dann bei 219—220°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei ca. 167° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, fast unlöslich in siedendem Benzol und Chloroform. Wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Salzsäure gefällt. — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht die Anhydrosäure. — $Ag_3C_{10}H_{11}O_6$ (bei 100°). Schwer löslich in heißem Wasser.

6. 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(3)

$$C_{12}H_{18}O_6 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH[CH(CO_2H)_2] \end{matrix} > C(CH_3)_2.$$

1.2.2 - Trimethyl - cyclopentan - carbonsäure - (1) - [malonsäure - (3) - dinitril] $C_{12}H_{16}O_2N_2 = \frac{H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H)}{H_2C \cdot CH[CH(CN)_2]} > C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute durch Einw. von Cyanchlorid auf Natriumcampher in Toluollösung und Extraktion der Toluollösung mit verd. Natronlauge (Duval, *Bl.* [3]. **25**, 953). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 168°.

7. 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[β-isobernsteinsäure]-(3), „Hydrocampheryl-malonsäure" $C_{13}H_{20}O_6 = \frac{H_2C \text{———} C(CH_3)(CO_2H)}{H_2C \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2]} > C(CH_3)_2$[1]. *B.* Entsteht teils frei, teils als Estersäure beim Behandeln von „Camphery1malonsäureester" (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2621) mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer, stets sauer gehaltener Lösung (Winzer, *A.* **257**, 302). — Krystallkrusten (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt unter Verlust von CO_2 bei 182° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther und heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und „Hydrocamepherylessigsäure" (S. 768).

$$\begin{array}{lll} H_2C - C(CH_3) - & & CO \\ | \quad\quad C(CH_3)_2 & & O \\ H_2C - CH \text{———} & & C{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{array}$$

Monoäthylester $C_{15}H_{24}O_6 = C_{10}H_{17}(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Stehen des Triäthylesters mit Natriumäthylat in absol. Alkohol (Winzer, *A.* **257**, 305). — Nädelchen (aus Wasser), Blättchen (aus Äther mit Ligroin). F: 138—140° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Triäthylester $C_{19}H_{32}O_6 = C_{10}H_{17}(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus der bei der Darstellung der Säure (s. o.) entstehenden Estersäure durch Überführung in deren Silbersalz und Behandeln desselben mit Äthyljodid (Winzer, *A.* **257**, 304). — Dickes Öl. Kp_{80}: 262—264° (korr.). Unlöslich in Wasser.

8. Norrangiformsäure $C_{20}H_{34}O_6 = C_{17}H_{31}(CO_2H)_3$ (?) s. Syst. No. 4864.

2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Methyl-cyclohexen-(3)-tricarbonsäure-(1.3.5), Methyltetrahydrotrimesinsäure $C_{10}H_{12}O_6 = HC\left\langle\begin{matrix} C(CO_2H) \cdot CH_2 \\ CH(CO_2H) \cdot CH_2 \end{matrix}\right\rangle C \left\langle\begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix}\right.$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-cyclohexadien-2.4-tricarbonsäure-(1.3.5) (Methyldihydrotrimesinsäure, s. u.) mit Natriumamalgam (Wolff, Heip, *A.* **305**, 149). — Nadeln oder Wärzchen (aus heißem Wasser), manchmal 1 H_2O enthaltend. Schmilzt bei 220—222° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure sehr wenig Uvitinsäure (S. 864) und spaltet durch Wasser von 95—98° kein CO_2 ab. Beim Erhitzen auf 230—240° geht sie unter CO_2-Verlust in α-Tetrahydrouvitinsäure (S. 776) über.

2. Tricarbonsäure $C_{25}H_{42}O_6$ und ihr Trinitroderivat s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

3. Tricarbonsäure $C_{26}H_{44}O_6$ s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

3. Tricarbonsäure $C_nH_{2n-10}O_6$.

1-Methyl-cyclohexadien-2.4-tricarbonsäure-(1.3.5), Methyldihydrotrimesinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = HC\left\langle\begin{matrix} C(CO_2H){:}CH \\ C(CO_2H) \cdot CH_2 \end{matrix}\right\rangle C \left\langle\begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix}\right.$. *B.* Durch Erwärmen von Brenztraubensäure mit Natronlauge oder Barytwasser auf dem Wasserbade (Wolff, Heip, *A.* **305**, 135). — *Darst.* Eine Lösung von 200 g NaOH in 400 g Wasser wird nach Zusatz von 100 g Brenztraubensäure 2 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt. Man saugt nach

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910]. Lapworth, Royle, *Soc.* **117**, 743.

dem Erkalten vom ausgeschiedenen Natriumoxalat ab. Aus dem gut gekühlten Filtrate wird durch Salzsäure (1:1) die Säure gefällt, welche in 3—4 Tln. Alkohol bei 50—60° gelöst und durch das gleiche Vol. Wasser gefällt wird (W., H.). — Weißes, sandiges Pulver oder Blättchen (aus verd. Alkohol), welche ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht, enthalten. Zersetzt sich bei etwa 195° unter CO_2-Entwicklung und schmilzt dann bei 245—250°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger leicht in Äther, schwer in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol. — Reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung. Addiert kein Brom, dagegen leicht 2 Atome Wasserstoff und geht dabei in die 1-Methyl-cyclohexen-(3)-tricarbonsäure-(1.3.5) (Methyltetrahydrotrimesinsäure, s. S. 975) über. Geht beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser unter CO_2-Abspaltung in Uvitinsäure und Tetrahydrouvitinsäuren (S. 776) über. Dieselben Säuren entstehen neben anderen Säuren, wenn Methyldihydrotrimesinsäure auf 200—220° und schließlich auf 260° erhitzt wird. Beim Erhitzen mit Eisenalaunlösung, besser mit konz. Schwefelsäure erfolgt der Übergang in Uvitinsäure quantitativ. — $Ba_3(C_{10}H_7O_6)_2 + 8^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Wasser. Verliert 6 Mol. Krystallwasser bei 105°, der Rest entweicht auch bei 200° nicht vollständig.

Trimethylester $C_{13}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Methyldihydrotrimesinsäure mit Chlorwasserstoff in der Kälte (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 138). — Blättchen (aus Äther und Ligroin). F: 76° (bei 72° sinternd). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Alkohol, weniger leicht in Ligroin.

4. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_9H_6O_6$.

1. ***Benzol-tricarbonsäure-(1.2.3), Hemimellitsäure*** $C_9H_6O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3$. *B.* Durch Oxydation von 2.3-Dimethyl-benzoesäure mit alkal. $KMnO_4$-Lösung bei 100° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2437). Beim Erhitzen von Hexahydromellitsäure (S. 1007) mit konz. Schwefelsäure wurde neben anderen Säuren „Isopyromellitsäure" [Gemenge von Prehnitsäure (S. 997) und Mellophansäure (S. 997), vgl. BAEYER, *A.* **166**, 325] erhalten; deren Ammoniumsalz gab bei der Reduktion mit Natriumamalgam „Hydroisopyromellitsäure", die beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure u. a. Hemimellitsäure lieferte (BAEYER, *A. Spl.* 7, 29, 34; *A.* **166**, 337). Hemimellitsäure entsteht glatt bei mäßigem Erwärmen von 1 Tl. bei 110° getrockneter 2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1370), gelöst in Wasser, mit 0,46 Tln. $KMnO_4$ (GRAEBE, BOSSEL, *A.* **290**, 211). Das Anhydrid (Syst. No. 2620) entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure auf 250° (GR., BO.). Hemimellitsäure bildet sich in geringer Menge bei der Oxydation von Isochinolin-carbonsäure-(5 oder 8) (Syst. No. 3257), gelöst in Soda, mit $KMnO_4$ bei 100° in neutral gehaltener Lösung (JEITELES, *M.* **15**, 815). — *Darst.* Man erwärmt 10 g Naphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2482) mit der Lösung von 4 g NaOH in 40—50 ccm Wasser, gibt die siedende konz. Lösung von 48 g $KMnO_4$ hinzu und erwärmt 2—3 Stdn. auf 100°; die vom überschüssigen $KMnO_4$ durch Alkohol befreite, heiß filtrierte Lösung wird mit Schwefelsäure (19,8 g H_2SO_4) neutralisiert und mit der Lösung von 5 g $KMnO_4$ versetzt. Wenn das $KMnO_4$ verbraucht ist, filtriert man und dampft auf 250 ccm ein, wobei saures hemimellitsaures Kalium $KC_9H_5O_6$ auskrystallisiert. Dieses wird durch Erwärmen mit NH_3 und $BaCl_2$ in das Bariumsalz übergeführt, das man mit verd. Schwefelsäure zersetzt (GR., LEONHARDT, *A.* **290**, 218). — Tafeln mit 2 H_2O (aus Wasser); krystallisiert auch aus Äther oder starker Salzsäure mit 2 H_2O; ist bei 100° wasserfrei (GR., LE.). Schmilzt bei 190°, in Wasser und das Anhydrid zerfallend (GR., BO.; GR., LE.). 100 Tle. Wasser halten bei 19° 3,15 g Säure; sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Äther (GR., LE.). Wird aus der konz. wäßr. Lösung durch HCl gefällt (BAEYER, *A. Spl.* 7, 33; GR., BO.). Aus der wäßr. Lösung der Hemimellitsäure fällt KCl-Lösung das Monokaliumsalz (Unterschied von Phthalsäure) (GR., LE.). — $KC_9H_5O_6 + 2H_2O$. Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 0,587 g wasserfreies Salz; löslich in ca. 10 Tln. heißen Wassers; wird bei 100° wasserfrei, verliert bei 200° noch 1 Mol. H_2O (GR., LE.). — $K_3C_9H_3O_6$. Nadeln. Sehr leicht löslich (GR., LE.). — $Ag_2C_9H_4O_6$. Schwer löslich (GR., LE.). — $Ag_3C_9H_3O_6$. Körnig-krystallinisch; verpufft bei schnellem Erhitzen (BAEYER, *A. Spl.* 7, 34). — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2$ + aq. Nadeln. Enthält exsiccatortrocken 5 H_2O (BAEYER, *A. Spl.* 7, 34), 6 H_2O (GR., LE.). Verliert bei 160° nur 3 H_2O (BAEYER), 1 H_2O (GR., LE.). 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 0,36 Tle. (GR., LE.).

Hemimellitsäure-methylester-(2) $C_{10}H_8O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von Hemimellitsäureanhydrid mit Methylalkohol (GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 226). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 203—205° unter Zersetzung.

Hemimellitsäure-dimethylester-(1.3) $C_{11}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen der Lösung von Hemimellitsäure in 20 Tln. $CH_3 \cdot OH$ mit HCl (G., L., *A.* **290**, 226). — Nadeln. F: 148—150° (H. MEYER, *M.* **25**, 1207), 145° (G., L.). Unzersetzt destillierbar (G., L.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser (G., L.).

Hemimellitsäure-trimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Einleiten von HCl in die siedende methylalkoholische Lösung der von Krystallwasser befreiten Hemimellitsäure (V. MEYER, *B.* **29**, 1401). Beim Kochen von Hemimellitsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure, neben dem Dimethylester (s. o.) (H. MEYER, *M.* **25**, 1205). Beim Erhitzen von hemimellitsaurem Silber mit CH_3I (GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 227). Bei mehrtägigem Stehen der mit HCl gesättigten Lösung von Hemimellitsäureanhydrid oder Hemimellitsäure-methylester-(2) in Methylalkohol (G., L.). — F: 100° (G., L.; H. M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (G., L.).

Hemimellitsäure-äthylester-(2) $C_{11}H_{10}O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von Hemimellitsäure-dimethylester-(1.3)-äthylester-(2) mit n-Kalilauge (H. MEYER, *M.* **25**, 1208). Aus Hemimellitsäureanhydrid beim Kochen mit Alkohol (H. M.). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 175° (Zers.).

Hemimellitsäure-dimethylester-(1.3)-äthylester-(2) $C_{13}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hemimellitsäure-dimethylester-(1.3)-chlorid-(2) beim Eintragen in eiskalten absol. Alkohol, in welchem $BaCO_3$ aufgeschwemmt ist (H. M., *M.* **25**, 1207). — Apfelartig riechendes Öl. — Gibt beim Schütteln mit n-Kalilauge Hemimellitsäure-äthylester-(2).

Hemimellitsäure-triäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus neutralem hemimellitsaurem Silber und C_2H_5I in Äther (EPHRAIM, *B.* **31**, 2084). — Krystalle. F: 39°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit Essigester und Natrium entstehen das Natriumsalz des 1.3-Dioxo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (Syst. No. 1357) und das Dinatriumsalz des 1.3-Dioxo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-äthylesters-(2).

Hemimellitsäure-dimethylester-(1.3)-chlorid-(2) $C_{11}H_9O_5Cl = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Aus dem Dimethylester und $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **25**, 1207). — Krystalle. F: 84—87°.

4.6-Dichlor-benzol-tricarbonsäure-(1.2.3), 4.6-Dichlor-hemimellitsäure $C_9H_4O_6Cl_2 = C_6HCl_2(CO_2H)_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.2.3-trimethyl-benzol durch 6-stdg. Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 180° (CROSSLEY, HILLS, *Soc.* **89**, 884). — Farblose Nadeln (aus Salzsäure), Platten mit 2 Mol. Wasser (aus Wasser beim Verdunsten). F: 226—227°. Unlöslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Ag_3C_9HO_6Cl_2$. Weißer Niederschlag.

Methylester-(2) $C_{10}H_6O_6Cl_2 = (HO_2C)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Anhydrid der 4.6-Dichlor-hemimellitsäure beim Kochen mit Methylalkohol (CROSSLEY, HILLS, *Soc.* **89**, 885). — Nadeln (aus Wasser). F: 141—142°.

Trimethylester $C_{12}H_{10}O_6Cl_2 = C_6HCl_2(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus hemimellitsaurem Silber und CH_3I in Benzol (C., H., *Soc.* **89**, 885). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62—63°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Chloroform.

2. ***Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), Trimellitsäure***[1] $C_9H_6O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3$. *B.* Aus Pseudocumol durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (SCHULTZ, *B.* **42**, 3604) oder beim Kochen mit $KMnO_4$ und Natronlauge (SCHULTZE, *A.* **359**, 143). Beim Kochen von 2.6-Dimethyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 734) mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2445). Aus 2-Methyl-4-tert.-butyl-benzoesäure beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,12) auf 240° (EFFRONT, *B.* **17**, 2338). Beim Erwärmen der stark alkal. Lösung von β-naphthoesaurem Natrium mit einer konz. $KMnO_4$-Lösung (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **43**, 427). Beim Erwärmen von Methylterephthalsäure mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (KRINOS, *B.* **10**, 1494). Beim Kochen von Cyanterephthalsäure (S. 978) mit Kalilauge (AHRENS, *B.* **19**, 1635). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Δ^1-Tetrahydropyromellitsäure (S. 996) (Gemisch von zwei Stereoisomeren; vgl. BAEYER, *A.* **166**, 337) mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 40). Beim Erwärmen von Alizarin-carbonsäure-(6 oder 7) (Syst. No. 1460) mit verd. Salpetersäure (HAMMERSCHLAG, *B.* **11**, 88). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Benzol-dicarbonsäure-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1586) mit Natriumformiat (RÉE, *A.* **233**, 230). Durch Kochen von 100 g Kolophonium mit 2 Liter verd. Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) bis zum Aufhören des starken Schäumens (SCHREDER, *A.* **172**, 94). Aus Harzöl (Syst. No. 4740) beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (SCHULTZE, *A.* **359**, 141). — *Darst.*

[1]) In diesem Handbuch werden auch die vom Namen „Trimellitsäure" abgeleiteten Namen nach nebenstehendem Schema beziffert.

CO_2H (1); HO_2C (4); CO_2H (1), Ringpositionen 2, 3, 4, 5, 6 — Schema: $HO_2C-\langle 4\ \ 3\ \ 2\ \ 1 \ \ 6\ \ 5 \rangle-CO_2H$

Man kocht 10 g Pseudocumol mit 90 g $KMnO_4$ in 1800 ccm Wasser und 50 ccm $10^0/_0$iger Natronlauge 4 Stdn., macht stark schwefelsauer, behandelt mit SO_2, sättigt mit Na_2SO_4, zieht 3-mal mit Äther aus und darauf 10-mal mit Essigester; der Essigester enthält dann 11 g Trimellitsäure (SCHULTZE, *A.* **359**, 143). — Zu Warzen vereinigte Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 216° (BAEYER, *A. Spl.* 7, 41; H.), 218° (SCHR.), 219° (R.) unter Übergang in das Anhydrid (Syst. No. 2620). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Äther (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 41). Trimellitsäure liefert beim Schmelzen mit Natron Benzol und etwas Diphenyl (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1257). — $Ag_3C_9H_3O_6$. Niederschlag. Löslich in viel Wasser (SCHR.). — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2$ + aq. Scheidet sich beim Versetzen des Ammoniumsalzes mit $BaCl_2$ in Warzen mit 4 H_2O ab; enthält bei 160° noch 1 H_2O (SCHR.). Enthält exsiccatortrocken 3 H_2O; schwer löslich in Wasser (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 42).

Trimellitsäure-amid-(4) $C_9H_7O_5N = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-phthalsäure mittels Kaliumcuprocyanidlösung (BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc.* **30**, 1138). — Krystalle (aus Äther + Benzol). Schmilzt bei 166° (korr.) unter Wasserabgabe. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform, CCl_4.

Trimellitsäure-nitril-(2), Cyan-terephthalsäure $C_9H_5O_4N = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Man leitet einen kräftigen Strom nitroser Gase in ein Gemisch aus 1 Tl. Aminoterephthalsäure und 1 Tl. konz. Salzsäure und trägt die Masse allmählich in eine siedende Kaliumcuprocyanidlösung ein (dargestellt durch Eintragen von 10 Tln. KCN in die heiße Lösung von 6 g Kupfervitriol in 50 g H_2O); man säuert die Lösung mit HCl an und schüttelt die filtrierte Lösung mit Äther aus (AHRENS, *B.* **19**, 1635). — Amorphe gelbe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Trimellitsäure.

6-Brom-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), 6-Brom-trimellitsäure $C_9H_5O_6Br = C_6H_2Br(CO_2H)_3$. *B.* Aus 5-Brom-4-trichloracetyl-isophthalsäure (Syst. No. 1337) mit Alkalien (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 125, 149, 151). Bei der Oxydation von 2.2-Dichlor-4-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6) (Syst. No. 1456) mit CrO_3 (Z., F., *A.* **293**, 144, 145, 151). Aus dem Lacton der α-Brom-β-oxy-β-[6-brom-2.4-dicarboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2621), gelöst in Wasser, beim Behandeln mit $KMnO_4$ oder Chlorkalk (Z., F., *A.* **293**, 127, 168). — *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. 2-Chlor-8-brom- oder 2.8-Dibrom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) (Syst. No. 1439), gelöst in 30 Tln. Wasser und der nötigen Menge Natronlauge, mit $4^0/_0$iger $KMnO_4$-Lösung, entsprechend 4 At.-Gew. Sauerstoff, auf dem Wasserbade (Z., F., *A.* **293**, 150). — Spieße [aus Salpetersäure (D: 1,4)]. Schmilzt gegen 237°, nach dem Erstarren gegen 200°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, warmem Wasser, schwer in Salzsäure und Salpetersäure, fast unlöslich in Chloroform und Benzol.

6-Brom-trimellitsäure-dimethylester-(2.4) $C_{11}H_9O_6Br = HO_2C \cdot C_6H_2Br(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die Lösung der Säure in $CH_3 \cdot OH$ unter Kühlung (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 151). — Nadeln (aus Wasser). F: 130—131°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Wasser, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Benzol.

6-Brom-trimellitsäure-trimethylester $C_{12}H_{11}O_6Br = C_6H_2Br(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 6-Brom-trimellitsäure und CH_3I (Z., F., *A.* **293**, 152). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 110°. Zerfließlich in Chloroform; leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, heißem Methylalkohol und Benzin.

5-Nitro-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), 5-Nitro-trimellitsäure $C_9H_5O_8N = O_2N \cdot C_6H_2(CO_2H)_3$. *B.* Aus 5-Nitro-1.2.4-trimethyl-benzol mit CrO_3 in siedendem Eisessig (SCHULTZ, *B.* **42**, 3606). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 175°.

3. ***Benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Trimesinsäure*** $C_9H_6O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3$. *B.* Propargylsäure wandelt sich bei mehrmonatigem Stehen bei Luftabschluß am Lichte zu einem geringen Teil in Trimesinsäure um (BAEYER, *B.* **19**, 2185). Trimesinsäure-triäthylester bildet sich [neben α-Formyl-glutaconsäure diäthylester (WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 20)] bei der spontanen Umwandlung des Formylessigesters (WIS., *B.* **20**, 2931; v. PECHMANN, *B.* **25**, 1042). Trimesinsäure-triäthylester erhält man daher bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von Chlor- oder besser Bromessigester und Ameisensäureester (wobei als Zwischenprodukt Formylessigester anzunehmen ist) (REFORMATSKI, Ж. **30**, 280; *C.* **1898** II, 473). Den Triäthylester gewinnt man ferner, wenn man die Mischung von Essigester mit 1 Tl. Ameisenester zu unter Äther befindlichem Natrium (1 Atom Natrium auf 1 Mol. Essigester) fügt, die erhaltenen Natriumverbindungen mit verd. Schwefelsäure zerlegt und das Produkt stehen läßt (WIS., *B.* **20**, 2931; vgl. PIUTTI, *R. A. L.* [4] **2** II, 243; *B.* **20**, 537, 1253); man verseift den Triäthylester mit siedender Kalilauge, stellt das Kupfersalz dar und zersetzt dieses mit H_2S (PI., *R. A. L.* [4] **2** II, 244; *B.* **20**, 538). Auf analoge Weise wird aus Essigsäure- und Ameisensäuremethylester Trimesinsäure-trimethylester gebildet (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 351). Trimesinsäure-triäthylester entsteht beim Kochen von Natriumformylessigester mit verd. Schwefelsäure (WIS., BI., *A.* **316**, 34); ferner aus öligem α-Formylglutaconsäure-diäthylester beim Destillieren unter 1 mm Druck oder bei langem Aufbewahren

(WIS., BL., *A*. **316**, 22, 30). Trimesinsäure-trimethylester entsteht beim Erwärmen von α-Formyl-glutaconsäure-dimethylester mit Wasser (v. PECH., *A*. **273**, 175) oder bei sehr langem Aufbewahren (WIS., BL., *A*. **316**, 40). Trimesinsäure entsteht durch Oxydation von Mesitylen mit $KMnO_4$ und Wasser bei 95° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B*. **36**, 1799). Beim Kochen von 1.3.5-Triäthyl-benzol mit Chromsäuregemisch (JACOBSEN, *B*. **7**, 1435; FRIEDEL, BALSOHN, *Bl*. [2] **34**, 636). Beim Kochen von Mesitylensäure (3.5-Dimethyl-benzoesäure) (FITTIG, *A*. **141**, 151) oder Uvitinsäure (5-Methyl-isophthalsäure) (BAEYER, *Z*. **1868**, 119; FITTIG, FURTENBACH, *A*. **147**, 301) mit Chromsäuregemisch. Durch Einw. von Natriumamalgam auf Chlortrimesinsäure in saurer Lösung (OST, *J. pr*. [2] **15**, 312). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Hydromellitsäure (S. 1007) (BAEYER, *A. Spl*. **7**, 20; *A*. **166**, 325) oder Isohydromellitsäure (S. 1007) (BAEYER, *A. Spl*. **7**, 47) mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure. Bei starkem Erhitzen von Mellitsäure (S. 1008) mit Glycerin (BAEYER, *A*. **166**, 340). Aus dem Natriumsalz der Mesitylen-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1523) durch Verschmelzen mit KOH + PbO_2 bei 240—260° (GRAEBE, KRAFT, *B*. **39**, 2509). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) (Syst. No. 1543) mit 3 Mol.-Gew. KCN und längeres Kochen des erhaltenen Nitrils mit alkoh. Kali (JACKSON, WING, *B*. **19**, 900; *Am*. **9**, 347). Beim Erhitzen des Monokaliumsalzes der Benzol-tricarbonsäure-(1.3.5)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1587) mit konz. Salzsäure auf 210—220° (JACOBSEN, *A*. **206**, 203). Beim Auflösen von Cumalinsäure-methylester $OC<\substack{CH:CH \\ O \cdot CH}>C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2619) in verd. Kalilauge entsteht der Trimesinsäure-monomethylester; man verseift diesen durch siedende Natronlauge (v. PECHMANN, *A*. **264**, 294). — *Darst*. Man gibt zu einem Gemisch von 20 g Mesitylen und 2 l Wasser bei 95° allmählich 158 g Kaliumpermanganat; nach 25—26 Stunden ist die Oxydation beendet (ULL., UZ.). Zu einer auf dem Wasserbad erhitzten Lösung von 1 Tl. Uvitinsäure und 0,6 g calcinierter Soda in 20 Tln. Wasser gibt man 2 g gepulvertes $KMnO_4$ in 8—10 Portionen unter Umschütteln; zur Reinigung führt man die Säure in das neutrale Bariumsalz über, das man mit Salzsäure zersetzt (WOLFF, HEIP, *A*. **305**, 153). — Kochsalzähnliche Prismen (aus Wasser) (OST, *J. pr*. [2] **15**, 313), haarfeine Krystalle (aus Äther) (REFORMATSKI, Ж. **30**, 285). Schmilzt bei 345—350° (v. PECHMANN, *A*. **264**, 295), 375—380° (GRAEBE, KRAFT, *B*. **39**, 2509) 380° (korr.) (ULL., UZ.); sublimiert aber vorher unzersetzt (FITTIG, *A*. **141**, 154; OST; FRIEDEL, BALSOHN, *Bl*. [2] **34**, 636). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther (FI.; R.). Löslichkeit in Wasser von 22,5°: 2,69%, von 16°: 0,38% (R.). Mol. Verbrennungswärme: 767,6 Cal. (konstanter Druck), 768,5 Cal. (konstantes Volumen) (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr*. [2] **40**, 140). Elektrisches Leitvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch*. **5**, 398. — Trimesinsäure zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Benzol (FITTIG, FURTENBACH, *A*. **147**, 309).

Salze. $NaC_9H_5O_6$ (bei 160°). Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (FITTIG, FURTENBACH, *A*. **147**, 305). — $Na_3C_9H_3O_6$ + aq. Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (FI., FU.). Enthält, im Exsiccator getrocknet, $5H_2O$, bei 100° $1H_2O$ (REFORMATSKI, Ж. **30**, 286); ist bei 150° wasserfrei (FI., FU.). — $KC_9H_5O_6$ + aq. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (FI., FU.). Enthält lufttrocken $2H_2O$, bei 100° $1H_2O$; ist wasserfrei bei 145° (R.). — $Cu_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hellblauer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser (FI., FU.). — $Ag_3C_9H_3O_6$. Voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser (FITTIG, *A*. **141**, 155). Bläht sich in der Hitze stark auf (FI.; R.). — $Ca_3(C_9H_3O_6)_2$ + aq. Warzen bezw. Nadeln. Enthält nach R. lufttrocken $12H_2O$, bei 100° oder im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet $3H_2O$, bei 125° $2H_2O$, bei 185° $1H_2O$. Nach FI., FU. enthält das über H_2SO_4 getrocknete Salz $1H_2O$, das bei 160° abgegeben wird. — $Ba(C_9H_5O_6)_2$ + aq. Haarfeine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (FI., FU.). Enthält lufttrocken $4H_2O$ (R.); ist bei 100° wasserfrei (R.). Über weitere Hydratstufen vgl. BAEYER, *A. Spl*. **7**, 23; OST, *J. pr*. [2] **15**, 314. — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2$ + aq. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser (FITTIG, *A*. **141**, 154). Enthält lufttrocken $10H_2O$, bei 100° $2H_2O$ (R.), bei 140° $2H_2O$ (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl*. [2] **34**, 637), bei 150° $1H_2O$ (FI.). — $Zn_3(C_9H_3O_6)_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser (FI., FU.). — $Pb_3(C_9H_3O_6)_2$ + aq. Unlösliche fettige Masse; enthält, im Exsiccator getrocknet, $5H_2O$, bei 128° $2H_2O$ (R.).

Trimesinsäure-monomethylester $C_{10}H_8O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B*. Man löst 5 g Cumalinsäure-methylester (Syst. No. 2619) in 55 ccm heißem Wasser, kühlt ab, gießt allmählich 33 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge hinzu und säuert dann an (v. PECHMANN, *A*. **264**, 294). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei. F: 205—208°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Trimesinsäure-trimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B*. Aus dem Monomethylester oder der freien Säure durch Behandeln mit HCl in $CH_3 \cdot OH$ (v. PECHMANN, *A*. **264**, 296). Aus trimesinsaurem Silber und CH_3I (PIUTTI, *R. A. L*. [4] **2** II, 245; *B*. **20**, 539). Weitere Bildungen s. bei Trimesinsäure. — Nadeln. F: 143° (PI.), 144° (v. PE.). Mol. Verbrennungswärme: 1292,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr*. [2] **40**, 351).

Trimesinsäure-triäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Trimesinsäure mit alkoh. Salzsäure (FITTIG, FURTENBACH, *A.* **147**, 309). Aus dem Silbersalz und C_2H_5I (BAEYER, *B.* **19**, 2186). Weitere Bildungen s. bei Trimesinsäure. — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Hexagonal (TARASSENKO, Ж. **30**, 283; *Z. Kr.* **32**, 432). Weitere krystallographische Angaben: WERNADSKI, *Z. Kr.* **15**, 473; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 755. F: 132° (B.), 133° (PIUTTI), 133,5—134,5° (REFORMATSKI, Ж. **30**, 283). Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser (R.), leicht löslich in CS_2, Chloroform, Äther, Essigester, Methylalkohol, löslich in Benzin (W.).

Trimesinsäure-triisoamylester $C_{24}H_{36}O_6 = C_6H_3(CO_2 \cdot C_5H_{11})_3$. *B.* Aus Formylessigsäure-isoamylester durch wiederholte Destillation im Vakuum (WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 42). — Allmählich krystallisierendes Öl. F: 28—29°. Kp_{15}: 278—280°.

2-Chlor-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Chlortrimesinsäure $C_9H_5O_6Cl = C_6H_2Cl(CO_2H)_3$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, wenn Oxytrimesinsäure (Syst. No. 1183) mit 4 Mol.-Gew. PCl_5 erwärmt und dann destilliert wird; man zersetzt es durch Erhitzen mit Wasser (OST, *J. pr.* [2] **15**, 308). — Nadeln oder schiefwinkelige Täfelchen (aus Wasser) mit $1H_2O$. F: 278°. Sublimiert größtenteils unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in $CHCl_3$. Gibt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung. — Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Trimesinsäure über. — $Ba_3(C_9H_2O_6Cl)_2 + 7H_2O$. Verfilzte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem (charakteristisch).

2. Tricarbonsäuren $C_{10}H_8O_6$.

1. ***4-Carboxy-phenylmalonsäure*** $C_{10}H_8O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)_2$.

2.6-Dinitro-4-carboxy-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{14}O_{10}N_2 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Brom-3.5-dinitro-benzoesäure und Natriummalonester in Alkohol (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 22). — Prismen (aus Alkohol). F: 176°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, CS_2 und Benzol, sehr leicht in Aceton, unlöslich in kaltem Ligroin. — $Ag(NH_4)C_{14}H_{12}O_{10}N_2$. Niederschlag.

2. ***3.5-Dicarboxy-phenylessigsäure*** $C_{10}H_8O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Oxydieren von 1.3.5-Triäthyl-benzol mit Chromsäuregemisch (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **34**, 635). — Ziemlich große Nadeln. Sublimiert vor dem Schmelzen. — $Ag_3C_{10}H_5O_6$. Tafeln (aus heißem Wasser).

3. ***3-Methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), 3-Methyl-trimellitsäure***[1] $C_{10}H_8O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2H)_3$. *B.* Aus Phthalid-dicarbonsäure-(4.7) (Syst. No. 2621) beim Schmelzen mit Kali (DOEBNER, *A.* **311**, 142). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei etwa 315°, sublimiert bei weiterem Erhitzen. — Wird weder durch Chromsäure noch durch $KMnO_4$ angegriffen. Beim Destillieren mit Kalk entsteht wahrscheinlich Toluol. — $Ag_3C_{10}H_5O_6$. Niederschlag. — $Ba_3(C_{10}H_5O_6)_2$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser.

3. Tricarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_6$.

1. ***β-Phenyl-äthan-α.α.β-tricarbonsäure, α-Phenyl-α'-carboxy-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht bei der Einw. von Phenylchloressigester (SPIEGEL, *A.* **219**, 31) oder Phenylbromessigester (ALEXANDER, *A.* **258**, 71) auf Natriummalonester; man läßt den Ester 4—6 Tage lang mit wäßr. Kalilauge in der Kälte stehen (A.). — Täfelchen (aus Wasser). F: 170—171° (Zers.); fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser (A.). — Zerfällt in der Hitze in CO_2 und Phenylbernsteinsäure (S.; A.). — Salze: ALEXANDER. $Ag_3C_{11}H_7O_6$. Krystallpulver. — $Ca_3(C_{11}H_7O_6)_2 + 10H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, erhalten durch Kochen einer kalt bereiteten Lösung. Verliert über H_2SO_4 $2H_2O$. Alkohol schlägt aus der wäßr. Lösung ein gelatinöses Salz mit $5H_2O$ nieder.

Triäthylester $C_{17}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. oben bei der Säure. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 45° (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 127), 45—46° (AL., *A.* **258**, 71).

Diäthylester-nitril, [α-Cyan-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man trägt allmählich unter Kühlung 11 g 33%ige Salzsäure + 50 g Wasser in die mit 6,5 g KCN, gelöst in 100 g Wasser, versetzte Lösung von 24,5 g Benzalmalonsäure-diäthylester (S. 892) in 250 ccm Alkohol ein; man versetzt nach einigen Tagen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und läßt 24 Stdn. stehen (BREDT, KALLEN,

[1]) Bezifferung der Trimellitsäure s. S. 977.

A. **293**, 342). — Nadeln. F: 48,5°. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Verseifen mit 1 Mol.-Gew. Barythydrat (+ verd. Alkohol) in Alkohol, CO_2 und β-Phenyl-β-cyan-propionsäure.

Äthylester-dinitril, [α-Cyan-benzyl]-cyanessigsäure-äthylester, β-Phenyl-α.β-dicyan-propionsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5,8 g Natrium in 70 g Alkohol mit 28 g Cyanessigester und 33 g Mandelsäurenitril (HIGSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1471). — Farblose Platten (aus verd. Alkohol). F: 64°. — Liefert bei der Verseifung Phenylbernsteinsäure.

2. ***β-Phenyl-äthan-α.α.α-tricarbonsäure, Benzylmethantricarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_3$.

Äthylester-dinitril, β-Phenyl-α.α-dicyan-propionsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* 4 g Natrium-benzylmalonsäure-dinitril (S. 870) werden zur äther. Lösung von 2,48 g Chlorameisensäureester gegeben (HESSLER, *Am.* **22**, 193). — Prismen (aus Äther durch Petroläther). F: 44—45°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, löslich in Äther.

Trinitril, Benzylcyanoform $C_{11}H_7N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)_3$. *B.* Aus Cyanoformsilber (Bd. II, S. 812) und Benzyljodid bei gewöhnlicher Temp. in äther. Lösung (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 649). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 138°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien. — Beim Stehenlassen der in der Hitze bereiteten alkoh. Lösung entsteht Benzylmalonsäure-dinitril (S. 870).

3. ***2-Carboxy-benzylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim allmählichen Eintragen von Zinkstaub in ein erwärmtes Gemisch aus 1 Teil Phthalylmalonsäureester $\overline{CO \cdot C_6H_4 \cdot C}(\text{—O—}) : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 2621), 20 Tln. Eisessig und 1 Tl. Wasser (WISLICENUS, *A.* **242**, 32, 38). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei 160° zusammen und schmilzt langsam bei 170° unter Abgabe von CO_2. — Zerfällt bei 190° völlig in CO_2 und Hydrozimtsäure-o-carbonsäure (S. 872). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_3C_{11}H_7O_6$. Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. Äußerst wenig löslich in siedendem Wasser.

2-Carboxy-benzylmalonsäure-monoäthylester $C_{13}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Stehen des Kaliumsalzes des Diäthylesters mit 1 Mol.-Gew. KOH entsteht das Kaliumsalz (WISLICENUS, *A.* **242**, 37). — Der freie Monoäthylester ist ölig. — $K_2C_{13}H_{12}O_6$. Glänzende Kryställchen (aus Alkohol von 90%). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $Ag_2C_{13}H_{12}O_6$. Niederschlag. Löst sich etwas in heißem Wasser und krystallisiert daraus in kurzen, flachen Prismen.

2-Carboxy-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im Artikel 2-Carboxy-benzylmalonsäure. — Haarfeine Nadeln (aus Wasser). F: 86°; löst sich bei 17° in 2230 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, äußerst leicht in Äther (W., *A.* **242**, 33, 34). — $NaC_{15}H_{17}O_6$ (bei 100°). Zerfließt rasch an feuchter Luft. Wird aus der alkoh. Lösung durch Äther undeutlich krystallinisch gefällt. — $AgC_{15}H_{17}O_6$. Flockiger Niederschlag. Löst sich ziemlich reichlich in siedendem Wasser und krystallisiert daraus in kleinen Nadeln.

2-Carbäthoxy-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2-Carboxy-benzylmalonsäure-diäthylesters und C_2H_5I (W., *A.* **242**, 36). — Dickflüssig. Kp_{45}: 250°.

4. ***m-Phenylen-essigsäure-malonsäure, Benzol-essigsäure-(1)-malonsäure-(3)*** $C_{11}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)_2$.

5-Chlor-2.4.6-trinitro-benzol-essigsäure-(1)-malonsäure-(3)-triäthylester $C_{17}H_{18}O_{12}N_3Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6Cl(NO_2)_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriummalonester auf 3.5-Dichlor-2.4.6-trinitro-phenylessigsäure-äthylester (JACKSON, SMITH, *Am.* **32**, 179). — Weiße, stark verzweigte Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, löslich in Äther, CS_2, Ligroin, schwer löslich in kalten, löslich in heißen Alkoholen, Eisessig, unlöslich in Wasser.

5. ***β-[2.4-Dicarboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{11}H_{10}O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der α-Brom-β-oxy-β-[6-brom-2.4-dicarboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2621), gelöst in Wasser, durch Reduktion mit Natriumamalgam von 4% (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 126, 168, 171). — Körner (aus Eisessig). Schmilzt bei 265—266° zu einem braunen Öl. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, in der Wärme in Wasser, Eisessig und Salpetersäure (D: 1,4), sehr wenig in Äther, Benzol und Chloroform.

4. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_6$.

1. ***α-Phenyl-propan-α.α.γ-tricarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Jod-propionsäure-äthylester und Natrium-phenylmalonester (FICHTER, MERCKENS, *B.* **34**, 4175). — Dickflüssiges Öl. Kp_{13}: 219—221°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure α-Phenyl-glutarsäure.

2. ***α-Phenyl-propan-α.β.γ-tricarbonsäure, α-Phenyl-tricarballylsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Die beiden beschriebenen Präparate sind möglicherweise stereoisomer (WEGSCHEIDER, *B.* **44** [1911], 909).

a) Präparat von Stobbe, Fischer. *B.* Aus der 2-Phenyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1296) beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) (STOBBE, FISCHER, *A.* **315**, 231, 245). — Monokline Nädelchen (aus Aceton und Benzol), Schuppen (aus Wasser). F: 199° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Benzol, CS_2, Chloroform, leicht löslich in Aceton und warmem Wasser.

b) Präparat von Hecht. *B.* Man kocht eine alkoh. Lösung von γ-Phenyl-itaconsäure-dimethylester (S. 900) mit wäßr. KCN und verseift das Reaktionsprodukt mit KOH (HECHT, *M.* **24**, 370). — Durchsichtige Prismen (aus warmem Wasser), die $1H_2O$ enthalten; F: 110° (H.). Schmilzt beim Erhitzen in geschlossener Capillare bei 110—115°, wird später wieder fest und schmilzt abermals bei 196—201° (WEGSCHEIDER, *B.* **44** [1911], 908). Leitfähigkeit: W., *B.* **44** [1911], 909.

3. ***γ-Phenyl-propan-α.β.β-tricarbonsäure, α-Benzyl-α-carboxy-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus 1 Mol.-Gew. Benzylmalonsäure-diäthylester, 1 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Chloressigester (FITTIG, RÖDERS, *A.* **256**, 92). Der Triäthylester entsteht auch aus der Natriumverbindung des Äthan-α.α.β-tricarbonsäure-triäthylesters und Benzylchlorid (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **23**, 653). Man verseift mit alkoh. Kalilauge (F., R.; B., M.). — Prismen (aus verd. Alkohol). Spaltet beim Erhitzen über 130° CO_2 ab und wird gegen 160° flüssig unter Umwandlung in Benzylbernsteinsäure; diese bildet sich auch beim Kochen mit Wasser (F., R.). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Äther; unlöslich in Benzol, CS_2, Chloroform (F., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,2\times 10^{-3}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 574). — $Ag_3C_{12}H_9O_6$. Flocken. Sehr wenig löslich (F., R.). — $Ca_3(C_{12}H_9O_6)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Flocken. In kaltem Wasser viel mehr löslich als in heißem (F., R.). — $Ba_3(C_{12}H_9O_6)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser (F., R.).

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar (F., R., *A.* **256**, 92). Kp: 336,3° (korr.); D_4^{20}: 1,1079; n_D^{20}: 1,4844 (B., M., *B.* **23**, 653). Dispersion: B., M.

Diäthylester-nitril, α-Benzyl-α-cyan-bernsteinsäure-diäthylester $C_{16}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanbernsteinsäure-diäthylester, alkoh. Natriumäthylat und Benzylchlorid (BARTHE, *A. ch.* [6] **27**, 261). — Dickflüssig. Kp_{20}: 220—228°.

4. ***β-Phenyl-propan-α.α.γ-tricarbonsäure, β-Phenyl-α-carboxy-glutarsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäureester und Zimtsäureester durch alkoh. Natriumäthylat bei längerem Stehen in der Kälte (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 351; *Am.* **9**, 115) oder beim Kochen (VORLÄNDER, HERRMANN, *A.* **320**, 77, 83). — Flüssig. Kp_{14}: 216° (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1015); K_{15}: 213—215°; siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 305—310° (M.).

Triamid $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Bei längerer Einw. von wäßr. Ammoniak auf den Triäthylester (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 247). — Nadeln (aus Wasser). F: 230° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

5. ***α-Methyl-α'-phenyl-α-carboxy-bernsteinsäure, α-Phenyl-β-carboxy-brenzweinsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Diäthylester-nitril, α-Methyl-α'-phenyl-α-cyan-bernsteinsäure-diäthylester, α-Phenyl-β-cyan-brenzweinsäure-diäthylester $C_{16}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus α-Cyan-propionsäure-äthylester und Phenylbromessigsäureester durch alkoh. Natriumäthylat (ZELINSKY, BUCHSTAB, *B.* **24**, 1877). — Öl. Kp: 320—330°. — Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht eine Säure, die beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in CO_2 und 2 diastereomere symm. Methylphenylbernsteinsäuren zerfällt.

6. ***a-[2.4-Dicarboxy-phenyl]-isobuttersäure, Joniregentricarbonsäure, Jonirigentricarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Iren $C_{13}H_{18}$ (Bd. V, S. 506) oder Jonen $C_{13}H_{18}$ (Bd. V, S. 506) wird erst mit schwachen, dann mit starken Oxydationsmitteln behandelt (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2685, 2698). Durch Permanganat aus dem Kohlenwasserstoff, der beim Kochen von Isoiron (Bd. VII, S. 171) mit verd. Jodwasserstoffsäure entsteht (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 120559; *C.* **1901** I, 1219). Durch energische Oxydation von Iregenondicarbonsäure $(CH_3)^1C_6H_3(CO \cdot CO_2H)^3[C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]^4$ (Syst. No. 1340) oder von Iregenontricarbonsäure $(HO_2C)^1C_6H_3(CO \cdot CO_2H)^3[C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]^4$ (Syst. No. 1370) oder von „Trioxydehydroiren“ $CH_3-C_6H_3<\begin{matrix} C(CH_3)_2 - CO \\ CH(CH_2 \cdot OH) - O \end{matrix}$ (Syst. No. 2510) (T., K., *B.* **26**, 2685; vgl. F., *B.* **31**, 809 Anm.). Iregenontricarbonsäure zerfällt oberhalb ihres Schmelzpunktes in CO, H_2O und das Anhydrid der Joniregentricarbonsäure (Syst. No. 2620), das man durch Lösen in Lauge und Fällen mit Mineralsäure in die Joniregentricarbonsäure überführt (T., K., *B.* **26**, 2685). — Nadeln. Zerfällt bei 150° in das Anhydrid und H_2O. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol.

Trimethylester $C_{15}H_{18}O_6 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 93° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2686).

7. ***5.6-Dimethyl-2.3-dicarboxy-phenylessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3)_2C_6H(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 5.6-Dimethyl-phthalid-essigsäure-(7) (CO: O: CH_2 = 1:2:3) (Syst. No. 2619) zunächst mit konz. Kalilauge und oxydiert dann bei gewöhnlicher Temp. mit Permanganatlösung (WOLFF, *A.* **322**, 386). — Prismen mit 1 Mol. Wasser (aus heißem Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 221°. Leicht löslich in warmem Wasser schwer in Äther, Benzol, Ligroin, sehr wenig in Chloroform. — $Ag_2C_{12}H_{10}O_6$. Weißer flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

8. ***2.4.6-Trimethyl-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Trimethyltrimesinsäure, Mesitylen-eso-tricarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3)_3C_6(CO_2H)_3$.

Trinitril $C_{12}H_9N_3 = (CH_3)_3C_6(CN)_3$. *B.* Aus dem Dinitril der eso-Amino-mesityleneso-dicarbonsäure (Syst. No. 1908) durch Austausch von NH_2 gegen CN nach SANDMEYER (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 222). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 165°. — Ließ sich nicht verseifen.

5. Tricarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_6$.

1. ***δ-Phenyl-butan-a.β.δ(?)-tricarbonsäure*** $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Behandlung von Cinnamylidenmalonester (S. 913) mit 3 Mol.-Gew. KCN und Verseifung des entstandenen Dinitrils mit verd. Kalilauge (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 263; vgl. MEERWEIN, *A.* **360**, 327). Entsteht auch bei der Oxydation des Bis-[phenylbutadiens] (Bd. V, S. 692) mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung, neben Benzoesäure (RIIBER, *B.* **37**, 2275; vgl. LEBEDEW, Ж. **45** [1913], 1330; *C.* **1914** I, 1407); L., IWANOW, Ж. **48** [1916], 1001, 1004; *C.* **1923** I, 1539). — Nadeln (aus Äther). F: 184° (Zers.) (R.); schmilzt unter Bildung der Anhydrosäure $C_{13}H_{12}O_5$ (Syst. No. 2620) unscharf bei 180° bis 185°; leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform und CS_2 (TH., MEIS.). — $Ag_3C_{13}H_{11}O_6$. Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (R.).

Trimethylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (?). Prismen (aus Petroläther oder verd. Methylalkohol). F: 46°; Kp_{718}: 328—336° (TH., MEIS., *A.* **306**, 265).

2. ***β-Benzyl-propan-a.a.γ-tricarbonsäure, β-Benzyl-a-carboxy-glutarsäure*** $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Verseifen des aus Natriummalonester und β-Benzal-propionsäure-äthylester (S. 613) in Benzol oder Alkohol erhaltenen Reaktionsprodukts mittels wäßrig-alkoholischer Kalilauge (VORLÄNDER, STRUNCK, *A.* **345**, 237). — Fast weißes Krystallpulver. F: 146° (CO_2-Entw.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, Methylalkohol und Eisessig, schwer in Chloroform und CS_2, unlöslich in Benzol, Toluol, Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Liefert beim Erhitzen auf 160° β-Benzyl-glutarsäure.

3. ***γ-Phenyl-butan-a.β.δ-tricarbonsäure, β-Phenyl-β'-carboxy-adipinsäure*** $C_{13}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende Form,*** „trans-Form“ $C_{13}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von Zimtsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester mittels Natriumäthylats und Verseifen des Produktes mit siedender

Barytlösung (STOBBE, FISCHER, A. 315, 232). Entsteht neben der niedrigschmelzenden Form, wenn man γ-Phenyl-β-cyan-butan-α.β.δ-tricarbonsäure-triäthylester (S. 1000) erst durch Kochen mit methylalkoholischem Kali verseift und dann durch Kochen mit konz. Salzsäure spaltet (THORPE, UDALL, Soc. 75, 906, 907). — Prismen oder harte keilförmige Krystalle (aus Wasser). Krystallisiert mit $^1/_2$ H_2O (TH., U.). Die wasserfreie Säure (aus Äther) krystallisierte nicht (TH., U.). Das Hydrat schmilzt bei 195° (TH., U.), 199—200° (ST., F.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (ST., F.); leicht löslich in feuchtem Äther und Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther (TH., U.); unlöslich in Chloroform (ST., F.). Schwerer löslich als die niedrigschmelzende Form (TH., U.). — Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht ein Anhydrid (Syst. No. 2620) (TH., U.). — $Ca_3(C_{13}H_{11}O_6)_2 + 2^1/_2H_2O$ (ST., F.). — $Ba_3(C_{13}H_{11}O_6)_2 + 5H_2O$ (ST., F.).

Trimethylester $C_{16}H_{20}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der „trans"-Säure und Alkohol durch konz. Schwefelsäure (STOBBE, FISCHER, A. 315, 236). — Prismen (aus Petroläther). F: 54—55°. — Durch Einw. von Natriummethylat in Äther entsteht der Dimethylester der 3-Phenyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2) oder 2-Phenyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 1341).

b) ***Niedrigschmelzende Form***, „cis-Form" $C_{13}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Auflösen des β-Phenyl-β'-carboxy-adipinsäure-anhydrids (Syst. No. 2620) in heißem Wasser und Abkühlen (THORPE, UDALL, Soc. 75, 908). Eine weitere Bildung s. unter a). — Die „cis"-Säure wird als Bariumsalz, das in heißem Wasser weniger löslich ist als in kaltem, isoliert. — Wasserfreie Prismen (aus Wasser). F: 178—180°. — Liefert mit Acetylchlorid dasselbe Anhydrid wie die hochschmelzende Form. — $Ag_3C_{13}H_{11}O_6$.

4. ***α-Phenyl-butan-β.β.γ-tricarbonsäure, α-Methyl-α'-benzyl-α'-carboxy-bernsteinsäure, α-Benzyl-α-carboxy-brenzweinsäure*** $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{19}H_{26}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des Propan-α.α.β-tricarbonsäure-triäthylesters mit Benzylchlorid (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 654). — Kp: 337,8° (korr.); D_4^{20}: 1,1003; n_D^{20}: 1,4850 (B., M.). Dispersion: B., M. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali neben der (nicht rein erhaltenen) freien Tricarbonsäure ein Gemisch der beiden stereoisomeren α-Methyl-α'-benzyl-bernsteinsäuren (B., M.; B., v. KUHLBERG, B. 23, 1942).

5. ***β-Phenyl-butan-α.γ.γ-tricarbonsäure, α-Methyl-β-phenyl-α-carboxy-glutarsäure*** $C_{13}H_{14}O_6 = (HO_2C)_2C(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus den beiden α-Methyl-β-phenyl-α-cyan-glutarsäuren (s. u.) durch längeres Kochen mit Kalilauge (CARTER, LAWRENCE, P. Ch. S. No. 227). — Krystalle (aus Chloroform + Aceton). F: 148° (Zers.).

α-Methyl-β-phenyl-α-cyan-glutarsäure $C_{13}H_{13}O_4N = (HO_2C)(NC)C(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Tritt in zwei diastereoisomeren Formen auf.

a) α-Form. *B.* Aus dem bei 89° schmelzenden α-Methyl-β-phenyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester (s. u.) durch alkoh. Kalilauge (C., L., P. Ch. S. No. 227). — Prismen (aus Wasser). F: 161° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Salzsäure 2.6-Dioxo-3-methyl-4-phenyl-piperidin (Syst. No. 3221), bei längerem Kochen mit wäßr. Kalilauge β-Phenyl-butan-α.γ.γ-tricarbonsäure. Gibt mit Acetylchlorid 2.6-Dioxo-3-methyl-4-phenyl-1-acetyl-piperidin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3367).

b) β-Form. *B.* Aus dem öligen α-Methyl-β-phenyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester (s. u.) durch alkoh. Kalilauge (C., L., P. Ch. S. No. 227). — F: 194°. Weniger löslich in Wasser als die α-Form. — Verhält sich gegen HCl und gegen KOH wie die α-Form. Mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid $C_{13}H_{11}O_3N$ (Syst. No. 2620).

α-Methyl-β-phenyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester $C_{17}H_{21}O_4N = (C_2H_5\cdot O_2C)(NC)C(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tritt in zwei diastereoisomeren Formen auf.

a) α-Form. *B.* Man läßt Zimtsäureäthylester auf Natriumcyanessigester in Alkohol einwirken und fügt dann allmählich CH_3I hinzu, wobei die beiden diastereoisomeren α-Methyl-β-phenyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester in fast gleicher Menge entstehen (C., L., P. Ch. S. No. 227). — Prismen (aus Ligroin). F: 89°.

b) β-Form. *B.* s. bei der α-Form. — Öl. Kp_{100}: 260° (C., L., P. Ch. S. No. 227).

6. Tricarbonsäuren $C_{14}H_{16}O_6$.

1. ***α-Phenyl-pentan-β.β.γ-tricarbonsäure, α-Äthyl-α'-benzyl-α'-carboxy-bernsteinsäure*** $C_{14}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{20}H_{28}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butan-α.α.β-tricarbonsäure-triäthylester, Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylat (BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1818; B., MINTZ, B. 23, 654). — Öl. Kp_{45}: 248°; D_{19}^{19}: = 1,0925 (B., W.);

Kp: 336,1° (korr.); D_4^{20}: 1,0899; n_D^{20}: 1,4867 (B., M.). Dispersion: B., M. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entstehen zwei diastereoisomere α-Äthyl-α'-benzyl-bernsteinsäuren (B., M.).

2. *α-Phenyl-pentan-β.β.δ-tricarbonsäure, α-Methyl-α'-benzyl-α'-carboxy-glutarsäure* $C_{14}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Triäthylester entsteht neben anderen Produkten, wenn das Produkt der Einw. von α-Brom-isobuttersäureester auf Natriummalonester in Alkohol (das aus Butan-α.α.γ-tricarbonsäure-triäthylester und β-Methyl-propan-α.α.β-tricarbonsäure-triäthylester besteht; vgl. BISCHOFF, *B.* **23**, 3395) mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylat gekocht wird; die freie Säure entsteht beim Kochen des Triäthylesters mit alkoh. Kali (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **23**, 655; B., v. KUHLBERG, *B.* **23**, 1943, 1946). — Krystalle (aus Wasser). F: 178° (CO_2-Entw.) (B., M.; B., v. K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}5 \times 10^{-2}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 575).

Triäthylester $C_{20}H_{28}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe bei der Säure. — Kp: 336,6° (korr.); D_4^{20}: 1,0950; n_D^{20}: 1,4834 (B., M., *B.* **23**, 655). Dispersion: B., M.

7. **δ-Methyl-β-phenyl-pentan-α.ε.δ¹-tricarbonsäure, δ-Carboxymethyl-β-phenyl-pentan-α.ε-dicarbonsäure, β-[β-Phenyl-γ-carboxy-propyl]-glutarsäure, β-Carboxymethyl-β'-phenyl-pimelinsäure** $C_{15}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus α-Phenyl-propan-α.γ.γ-trimalonsäure-pentamethylester (S. 1010) durch 6-stdg. Kochen mit 5 Tln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (MEERWEIN, *A.* **360**, 337). — Krystallkrusten (aus Wasser). F: 141—142°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin.

Trimethylester $C_{18}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. Farbloses Öl (MEERWEIN, *A.* **360**, 338). — Liefert mit Natrium in Toluol 4 oder 2-Phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2 oder 4)-dimethylester (Syst. No. 1341) (M.).

5. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_6$.

1. *β-Phenyl-β-propylen-α.α.γ-tricarbonsäure, β-Phenyl-α-carboxy-glutaconsäure* $C_{12}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure-äthylester und Malonsäurediäthylester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat in Äther (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 22; RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1015). — Gelbes Öl. Kp_{11}: 215—220° (Zers.); D_4^{27}: 1,1232 (R., C.). — Gibt bei der Verseifung mit Barytwasser unter Abspaltung von CO_2 β-Phenyl-glutaconsäure (S. 902) (M.).

2. *3-Phenyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)* $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot HC\langle{CH \cdot CO_2H \atop C(CO_2H)_2}$.

Trimethylester $C_{15}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 26,4 g Malonsäuredimethylester mit einer Lösung von 9,2 g Natrium in möglichst wenig Methylalkohol und 64,4 g α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-methylester (S. 518) (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **25**, 1154). — Nadeln (aus Ligroin). F: 47°; Kp_{20}: 209—210° (B., D.). — Liefert beim Verseifen mit Natronlauge γ-Phenyl-γ-butyrolacton-α.β-dicarbonsäure (Syst. No. 2621) (BUCHNER, PERKEL, *B.* **36**, 3776 Anm. 2).

3. *3-[2-Carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)* $C_{12}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot HC\langle{CH \cdot CO_2H \atop CH \cdot CO_2H}$. *B.* Durch Oxydation einer Sodalösung der 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (S. 668) mit Kaliumpermanganat (BUCHNER, HEDIGER, *B.* **36**, 3507). — Krystalle (aus 50%/igem Alkohol). Schmilzt unscharf bei 273—275° unter geringer Zersetzung. — Liefert mit siedendem Acetylchlorid kein Anhydrid. — $Ag_3C_{12}H_7O_6$. Farbloser Niederschlag.

3-[x-Nitro-2-carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{12}H_9O_8N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Eintragen von 3-[2-Carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) in rauchende Salpetersäure und Erwärmen bis zur Lösung (B., H., *B.* **36**, 3508). — Krystalle (aus 50%/igem Alkohol). Bräunt sich bei 285°; zersetzt sich oberhalb 290° völlig.

2. Tricarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_6$.

1. ***δ-Phenyl-α-butylen-α.γ.γ-tricarbonsäure, α-Benzyl-α-carboxy-glutaconsäure, Benzylisoaconitsäure*** $C_{13}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isoaconitsäure-triäthylester (Bd. II, S. 848) durch Benzylchlorid und Natrium in Alkohol (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 406). — Dickflüssiges Öl. Kp_{23}: 237—239° (G., L., *J. pr.* [2] **58**, 406). — Liefert, mit Baryt verseift, ziemlich glatt α-Benzyl-glutaconsäure (S. 904) (G., L., *J. pr.* [2] **58**, 428).

2. ***4-Phenyl-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_{13}H_{12}O_6$ = $C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H)\\CH(CO_2H)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. Als solche wurde früher die durch Oxydation von Bis-[phenylbutadien] (Bd. V, S. 692) neben Benzoesäure entstehende Tricarbonsäure aufgefaßt, für welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von LEBEDEW (Ж. **45** [1913], 1330; *C.* **1914** I, 1407) und von LEBEDEW, IWANOW (Ж. **48** [1916], 1001, 1004; *C.* **1923** I, 1539) die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_6$ und die Konstitution $C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ nachgewiesen worden ist. Vgl. S. 983.

6. Tricarbonsäure $C_nH_{2n-18}O_6$.

Naphthalin-tricarbonsäure-(1.4.5) $C_{13}H_8O_6 = C_{10}H_5(CO_2H)_3$. *B.* Aus 5-Acetyl-acenaphthen (Bd. VII, S. 444) durch Oxydation mit Permanganat (GRAEBE, HAAS, *A.* **327**, 95). — Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag_3C_{13}H_5O_6$. Schwer löslich in Wasser.

7. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. **Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.4′) oder -(2.4.3′)** $C_{15}H_{10}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. den Artikel „Reten“, Bd. V, S. 683. — *B.* Beim Schmelzen von 1 Tl. Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) (Syst. No. 1345) mit 6—7 Tln. KOH und einigen Tropfen Wasser bei möglichst niederer Temperatur (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 159). Entsteht auch beim Schmelzen der bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf Retenchinon (Bd. VII, S. 819) entstehenden Oxyisopropyl-fluorenon-carbonsäure $HO_2C\cdot C_6H_3<_{CO}>C_6H_3\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (Syst. No. 1418) mit Kali (B., H.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 270° nicht verändert. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und besonders in Äther. — Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Diphenyl. — $Ag_3C_{15}H_7O_6$. Niederschlag. Bläht sich beim Erhitzen stark auf.

2. **Diphenylmethan-2.2′.α-tricarbonsäure, Bis-[2-carboxy-phenyl]-essigsäure, 2.2′-Dicarboxy-diphenylessigsäure** $C_{16}H_{12}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 8—10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. des Lactons der α-Oxy-diphenylmethan-2.2′.α-tricarbonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2621) mit rotem Phosphor und 50%iger Jodwasserstoffsäure auf 170° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 235). — Krystalle mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). Wird beim Stehen über konz. Schwefelsäure wasserfrei. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 218—220°. 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 0,095 Tle. — Geht beim Erhitzen für sich auf 250—270° oder mit konz. Schwefelsäure auf 100°, sowie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Verbindung $C_{16}H_8O_4$ über [rote Krystalle (aus Alkohol); F: 260—261°; löslich in warmer Natronlauge mit gelber Farbe, die bald verschwindet].

Trimethylester $C_{19}H_{18}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylmethan-2.2′.α-tricarbonsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (G., J., *A.* **242**, 236). — F: 145°. Leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Methylalkohol.

3. Tricarbonsäuren $C_{17}H_{14}O_6$.

1. ***Dibenzyl-α.α.α′-tricarbonsäure, α.β-Diphenyl-äthan-α.α.β-tricarbonsäure, α.α′-Diphenyl-α-carboxy-bernsteinsäure*** $C_{17}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)(CO_2H)_2$.

Dibenzyl-α.α.α'-tricarbonsäure-α-amid $C_{17}H_{15}O_5N = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzyl-α.α.α'-tricarbonsäure-α.α'-diäthylester-α-amid (s. u.) mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (POPPE, *B.* **23**, 117). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 190°. Unlöslich in Wasser.

Dibenzyl-α.α.α'-tricarbonsäure-α.α'-diäthylester-α-amid $C_{21}H_{23}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzyl-α.α.α'-tricarbonsäure-α.α'-diäthylester-α-nitril (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf 50—60° (P., *B.* **23**, 116). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 157° (korr.). — Alkoholisches Kali spaltet in α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure, CO_2 und NH_3.

Dibenzyl-α.α.α'-tricarbonsäure-α.α'-dimethylester-α-nitril, α-Cyan-α.α'-diphenyl-bernsteinsäure-dimethylester $C_{19}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem entsprechenden Diäthylester (s. u.). — Blättchen (aus Alkohol). F: *101°* (korr.) (P., *B.* **23**, 115).

Dibenzyl-α.α.α'-tricarbonsäure-α.α'-diäthylester-α-nitril, α-Cyan-α.α'-diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{21}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters der Phenylchloressigsäure mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (P., *B.* **23**, 114). — Prismen (aus Alkohol). F: 105° (korr.). Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Mit konz. Schwefelsäure entsteht bei 50—60° Dibenzyl-α.α.α'-tricarbonsäure-α.α'-diäthylester-α-amid (s. o.). Bei der Reduktion in Alkohol mit Natrium entsteht α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester.

Dibenzyl-α.α.α'-tricarbonsäure-α.α'-diisoamylester-α-nitril, α-Cyan-α.α'-diphenyl-bernsteinsäure-diisoamylester $C_{27}H_{33}O_4N = C_5H_{11} \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem entsprechenden Diäthylester (s. o.). — Flüssig (P., *B.* **23**, 115).

2. ***Dibenzyl-2.2'.α-tricarbonsäure, α.β-Bis-[2-carboxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, α.β-Bis-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{17}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Trinitril, 2.2'.α-Tricyan-dibenzyl $C_{17}H_{11}N_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Man fügt 20 ccm alkoh. 2,5-n-Kalilauge zu einer abgekühlten Lösung von 7 g o-Cyan-benzylcyanid (S. 859) und 7,5 g o-Cyan-benzylchlorid (S. 468) in 100 ccm absol. Alkohol und läßt 24 Stdn. stehen (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 835, 2492). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (G., P., *B.* **27**, 835, 2493). — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) α-[2-Carboxy-benzyl]-homophthalimid (Syst. No. 3353) (G., P., *B.* **27**, 2493).

3. ***β-Phenyl-β-[2.4-dicarboxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-β-[2.4-dicarboxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{17}H_{14}O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von β-Phenyl-β-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure (S. 687) in Sodalösung mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung unter Erwärmen (KARSTEN, *B.* **26**, 1582). — Krystalle (aus Wasser). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser. — $Ca_3(C_{17}H_{11}O_6)_2$. — $Ba_3(C_{17}H_{11}O_6)_2$.

4. ***α.α-Bis-[4-carboxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, α.α-Bis-[4-carboxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{17}H_{14}O_6 = (HO_2C \cdot C_6H_4)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer kochenden wäßr. Lösung von α.α-di-p-tolyl-propionsaurem Natrium (S. 687) mit Kaliumpermanganatlösung (HAISS, *B.* **15**, 1479). — Krystalle. F: 253—255°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, Äther und CS_2. — Zerfällt bei 280° in CO_2 und [α.α-Diphenyl-äthan]-dicarbonsäure-(4.4') (S. 935). — Neutrales Ammoniumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2C_{17}H_{12}O_6$. Niederschlag. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ag_3C_{17}H_{11}O_6$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser. — Saures Bariumsalz. Krystalle. — Neutrales Bariumsalz. Niederschlag. Wenig löslich in kochendem Wasser.

4. Tricarbonsäuren $C_{18}H_{16}O_6$.

1. ***α.γ-Bis-[2-carboxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β.β'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-isobuttersäure, Bis-[2-carboxy-benzyl]-essigsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$.

Trinitril, Bis-[2-cyan-benzyl]-acetonitril $C_{18}H_{13}N_3 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[2-cyan-benzyl]-cyanessigsäure (S. 1003) auf 160° (CASSIRER, *B.* **25**, 3027). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Löslich in Amylalkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin.

2. ***α.γ-Bis-[4-carboxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β.β'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-isobuttersäure, Bis-[4-carboxy-benzyl]-essigsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Bis-[4-cyan-benzyl]-cyanessigsäure-

äthylester (S. 1003) oder Bis-[4-cyan-benzyl]-malonsäure-diäthylester (S. 1003) mit Salzsäure auf 160° (MOSES, *B.* **33**, 2626). — Prismen (aus Eisessig). F: 270—271°. — $Ag_3C_{18}H_{13}O_6$.

3. ***α.β-Bis-[2-carboxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, α.β-Bis-[2-carboxy-phenyl]-isobuttersäure, α-Methyl-dibenzyl-2.2'.α-tricarbonsäure*** $C_{18}H_{16}O_6$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von N.α-Dimethyl-α-[2-cyan-benzyl]-homophthalimid (Syst. No. 3367) mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 220° (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 2497). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 160°.

8. Tricarbonsäure $C_nH_{2n-22}O_6$.

β.δ-Diphenyl-α-butylen-α.γ.γ-tricarbonsäure $C_{19}H_{16}O_6$ = $HO_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{25}H_{28}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vereinigung von Phenylpropiolsäure-äthylester (S. 634) und Benzylmalonsäure-diäthylester (S. 869) in Gegenwart von Natriumäthylat bei 100° (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 249). — Zähes, gelbes Öl. Kp_{12}: 260—265°. D_{13}^{13}: 1,1347. — Wird durch Verseifung mit heißem alkoh. Kali und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure in β-Phenyl-α-benzyl-glutaconsäure (S. 950) übergeführt.

9. Tricarbonsäure $C_nH_{2n-24}O_6$.

Anthracen-tricarbonsäure-(1.2.4) $C_{17}H_{10}O_6 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H(CO_2H)_3$. *B.* Durch Reduktion von Anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4) (Syst. No. 1387) mit Zinkstaub und Ammoniak (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 129). — Gelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, leichter löslich in Petroläther und Benzol; löslich in Alkohol mit grüngelber Farbe. — $Ag_3C_{17}H_7O_6$. Grünlichgelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

10. Tricarbonsäure $C_nH_{2n-28}O_6$.

1-Methyl-3.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-benzol-carbonsäure-(2), 4.6-Bis-[2-carboxy-phenyl]-o-toluylsäure[1]) $C_{22}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 15 g Phthalaconcarbonsäure (Formel I, s. u.) (Syst. No. 1328) mit etwa 200 g KOH bis auf etwa 300°; man reinigt die Säure am besten über den Diäthylester (S. 989) (ERRERA, *G.* **37** II, 628). — Krystalle mit $3H_2O$ (aus Essigsäure). Die wasserfreie Verbindung ist hygroskopisch und existiert in zwei Modifikationen: amorph, leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Essigester und krystallinisch, schwer löslich in Alkohol, Essigsäure, Essigester; beide Modifikationen sind sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Petroläther (E., *G.* **37** II, 630). Die amorphe Modifikation wandelt sich in die krystallinische um; diese schmilzt bei 212—215° zu einer Flüssigkeit, die sich bei ca. 240° zersetzt (E., *G.* **37** II, 630). — Erwärmt man 1-Methyl-3.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-benzol-carbon-

I. CH_3; OC; $\cdot CO_2H$; OC II. CH_3; OC; CO; $HO_2C \cdot$ III. CH_3; OC; OC; $\cdot CO_2H$

säure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und behandelt die Silbersalze der entstandenen Säuren mit C_2H_5I, so erhält man die Äthylester der Phthalaconcarbonsäure (Formel I) (Syst. No. 1328), der Isophthalaconcarbonsäure (Formel II) (Syst. No. 1328) und der Phthalaconisocarbonsäure (Formel III) (Syst. No. 1328) (E., *G.* **38** II, 588, 593; vgl. *G.* **37** II, 634). — $Ca_3(C_{22}H_{13}O_6)_2 + 14H_2O$. Krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich (E., *G.* **37** II, 630).

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure s. S. 462.

Trimethylester $C_{25}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Methyl-3.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-benzol-carbonsäure-(2) und Methyljodid (E., *G.* **37** II, 633). — Weiße benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). F: 198°. Leicht löslich in Methylalkohol, weniger in Benzol.

1-Methyl-3.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-benzol-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{24}H_{20}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei etwa $^1/_2$-stdg. Kochen des entsprechenden Triäthylesters (s. u.) in Alkohol mit konz. Kalilauge (E., *G.* **37**, II, 633). — Krystallpulver (aus Essigsäure) mit Essigsäure, die beim Erwärmen entweicht. F: 258°.

1-Methyl-3.5-bis-[2-carbäthoxy-phenyl]-benzol-carbonsäure-(2) $C_{26}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen der 1-Methyl-3.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-benzol-carbonsäure-(2) mit 10% Schwefelsäure enthaltendem Alkohol (E., *G.* **37** II, 631). — Krystalle (aus Alkohol). Die vom Krystallsolvens befreite Verbindung schmilzt bei 189—190°.

1-Methyl-3.5-bis-[2-carbäthoxy-phenyl]-benzol-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{28}H_{28}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Methyl-3.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-benzol-carbonsäure-(2) (S. 988) oder ihres Diäthylesters (s. o.) beim Kochen mit Äthyljodid am Rückflußkühler (E., *G.* **37** II, 632). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°.

11. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_6$.

Tricarbonsäuren $C_{27}H_{18}O_6$.

1. ***1.3.5-Triphenyl-benzol-tricarbonsäure-(2'.2''.2'''), symm. Benzol-tri-o-benzoesäure*** $C_{27}H_{18}O_6 = C_6H_3(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$. Zur Konstitution vgl. MICHAEL, *B.* **39**, 1908; ERRERA, *G.* **37** II, 619, 621. — *B.* Durch Schmelzen von Tri-o-benzoylen-benzol (Bd. VII, S. 881) mit Kali (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1008; M., *B.* **39**, 1911; ERRERA, *G.* **37** II, 619). — Prismen (aus wäßr. Alkohol), Krystalle (aus Essigsäure) mit 1 Mol. Krystallessigsäure. F: 259—261° (G., M.). Löslich in 10 Tln. Alkohol bei 18°, ziemlich schwer löslich in Äther und Eisessig (M., *B.* **39**, 1913), schwer in Benzol und CS_2 (G., M.). — Zerfällt beim Glühen mit

I. (Formel: OC, OC, $\cdot CO_2H$)   II. (Formel: OC, OC, $\cdot CO_2H$)

Kalk in CO_2 und 1.3.5-Triphenyl-benzol (G., M.). — Wird durch Natriumamalgam oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° nicht verändert (G., M.). Liefert beim Erwärmen mit viel konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade viel 2-[3.2; 5.6-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure (Formel I) (Syst. No. 1330) und wenig 2-[3.2; 5.4-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure (Formel II) (Syst. No. 1330) (E., VACCARINO, *G.* **39** I, 1, 6; vgl. E., *G.* **37** II, 621). — $Na_3C_{27}H_{15}O_6$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser (G., M.; M.). — $Ag_3C_{27}H_{15}O_6$. Niederschlag (G., M.).

Trimethylester $C_{30}H_{24}O_6 = C_6H_3(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen der symm. Benzol-tri-o-benzoesäure mit methylalkoh. Schwefelsäure (E., V., *G.* **39** I, 10). — Prismen. F: 94—95° (korr.).

Triäthylester $C_{33}H_{30}O_6 = C_6H_3(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Kochen der symm. Benzol-tri-o-benzoesäure mit alkoh. 10%iger Schwefelsäure oder aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid (E., *G.* **37** II, 620). — Prismen (aus Petroläther). Monoklin (RANFALDI, *G.* **39** I, 9). — F: 71° (korr.); leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Petroläther (E., VACCARINO, *G.* **39** I, 9).

2. ***1.3.5-Triphenyl-benzol-tricarbonsäure-(4'.4''.4'''), symm. Benzol-tri-p-benzoesäure*** $C_{27}H_{18}O_6 = C_6H_3(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. 1.3.5-Tri-p-tolyl-benzol (Bd. V, S. 741) mit 5—6 Tln. Salpetersäure (D: 1,1) im geschlossenen Rohr auf 160—180° (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 408). — Krystallpulver (aus Alkohol). Sublimiert bei 280°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, schwerer in Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser. — $KC_{27}H_{17}O_6$. Schwer löslich in Wasser. — $K_2C_{27}H_{16}O_6$. Gelbes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $K_3C_{27}H_{15}O_6$. Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser.

D. Tetracarbonsäuren.

1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_7H_6O_8$.

1. *Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)* $C_7H_6O_8 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)_2}{C(CO_2H)_2}$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **87**, 359; GUTHZEIT, LOBECK, *J. pr.* [2] **77**, 43. — *B.* Durch Verseifung des Tetraäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kali (P., *B.* **19**, 1056; GU., DRESSEL, *A.* **256**, 196). Durch Digerieren des Tetraäthylesters mit konz. Salzsäure (GREGORY, PERKIN, *Soc.* **83**, 783). Aus dem Tetraäthyl- oder Tetramethylester durch Erwärmen mit 15%iger Salzsäure (GU., L.). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Entwicklung von CO_2 bei raschem Erhitzen bei 200° (GU., D.), 208° (GU., L.), ca. 215° (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **45**, 477). Schwer löslich in Äther, löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (GR., P.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 484,5 Cal., bei konstantem Druck: 483,0 Cal. (ST., K.). — Beim Erhitzen von Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) auf 200—230° entstehen das Anhydrid der cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2476) (GU., D.; vgl. auch P., *B.* **19**, 1056) und die trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 723) (GR., P.; GU., L.). — $Ag_4C_7H_2O_8$. Fast unlöslicher Niederschlag, der beim Erhitzen explodiert (GR., P.).

Tetramethylester $C_{11}H_{14}O_8 = C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3)_4$. *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. $\alpha.\alpha'$-Dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester (Bd. II, S. 860) in absol. Methylalkohol mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Natriummethylat und läßt unter guter Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom zufließen (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **45**, 476). Man erhitzt kurze Zeit ein Gemisch von $\alpha.\alpha'$-Dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester mit Natriummethylat und Chlormalonsäure-dimethylester (GUTHZEIT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] **66**, 123). Aus $\alpha.\alpha'$-Dibrom-$\alpha.\alpha'$-dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester (Bd. II, S. 861) mit Natrium, mit Natriummethylat, mit Ammoniak oder mit Dinatrium-$\alpha.\alpha'$-dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester (G., LOBECK, *J. pr.* [2] **77**, 48, 50, 55). — Nadeln (aus Äther), Prismen (aus Methylalkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 71° (G., L.), 71,5—72° (ST., KL.), 73° (G., E.). Leicht löslich in Äther (G., E.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1170,7 Cal., bei konstantem Druck: 1170,4 Cal. (ST., KL.). — Wird beim Erhitzen mit 15%iger Salzsäure zu Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) verseift (G., E.).

Tetraäthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Beim Erhitzen der Dinatriumverbindung des Äthan-$\alpha.\alpha.\beta.\beta$-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (Bd. II, S. 858) mit Methylenjodid im geschlossenen Rohr auf 130° (KÖTZ, SPIESS, *J. pr.* [2] **64**, 399; K., STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 167). Aus der Dinatriumverbindung des $\alpha.\alpha'$-Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylesters (Bd. II, S. 860) mit Brom (PERKIN, *B.* **19**, 1056; GUTHZEIT, DRESSEL, *A.* **256**, 194). Aus der Dinatriumverbindung des $\alpha.\alpha'$-Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylesters und $\alpha.\alpha'$-Dibrom-$\alpha.\alpha'$-dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 861) (GREGORY, P., *Soc.* **83**, 782; P., *Soc.* **87**, 359). — Man läßt auf $\alpha.\alpha'$-Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester in der Kälte Brom einwirken und setzt den erhaltenen α-Brom-$\alpha.\alpha'$-dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester mit methylalkoholischem Ammoniak um (K., *J. pr.* [2] **75**, 477). — Nadeln oder Blättchen (aus Äther). Nadeln (aus Petroläther). F: 43° (GU., D.; K., ST.; K.), 46° (GR., P.; P., *Soc.* **87**, 358). Kp_{12}: 187° (GU., D.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (GU., D.). — Liefert beim Digerieren mit konz. Salzsäure Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) (GR., P.). Geht durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung in das Anhydrid der cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2476) über (K., ST.).

Tetraamid $C_7H_{10}O_4N_4 = C_3H_2(CO \cdot NH_2)_4$. *B.* Aus Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester (s. o.) und Ammoniak in Methylalkohol (GUTHZEIT, LOBECK, *J. pr.* [2] **77**, 57). — Nadeln, die sich beim Erhitzen allmählich zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert bei der Verseifung unter CO_2-Abgabe ein Gemisch von cis- und trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 723).

2. *Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3)* $C_7H_6O_8 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C}{HO_2C}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH \cdot CO_2H}{CH \cdot CO_2H}$.

a) *trans-Form*[1]) $C_7H_6O_8 = C_3H_2(CO_2H)_4$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Brommaleinsäurediäthylester (Bd. II, S. 755); man

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung wird von ING, PERKIN (*Soc.* **125**, 1815, 1816) die Existenz der trans-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3) bestätigt. In derselben Abhandlung (*Soc.* **125**, 1816)

verseift durch alkoh. Natron (SCHACHERL, *A.* **229**, 91; vgl. BUCHNER, WITTER, *A.* **284**, 223). Der Tetramethylester entsteht aus Natriummalonsäuredimethylester und Brommaleinsäuredimethylester (Bd. II, S. 755) neben Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetramethylester (BUCHNER, WITTER, *A.* **284**, 223). Der Tetramethylester entsteht ferner aus dem Dimethylester der hochschmelzenden α.α'-Dibrom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 624) und Natriummalonsäuredimethylester in Methylalkohol, neben Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetramethylester und öligen Produkten (B., W., *A.* **284**, 225). Beim Kochen von 1.2.3-Tricyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester (S. 1006) mit Barytwasser (ERRERA, PERCIABOSCO, *B.* **33**, 2980). Ebenso aus 1.2-Dicyan-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.2.3.3)-tetraäthylester (E., P., *B.* **34**, 3717). — Prismen (aus Wasser) mit 2 Mol. H_2O. Verliert das Krystallwasser bei 100° (SCH.). Die wasserfreie Säure beginnt bei 191° unter CO_2-Entwicklung zu schmelzen (SCH.); schmilzt unter Entwicklung von CO_2 bei 193—194° (E., P.), 196—198° (B., W., *B.* **23**, 2584; *A.* **284**, 225). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in absol. Äther (SCH.). Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **2**, 903. — Geht bei längerem Erhitzen auf 180—200° unter Abspaltung von CO_2 in trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (S. 971) über (SCH.; B., W.). — $Na_3C_7H_3O_8 + 8H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (SCH.). — $Ca_2C_7H_2O_8 + 3^1/_2 H_2O$. Krystallinisch (SCH.). — $Ba_2C_7H_2O_8 + 1^1/_2 H_2O$. Amorpher Niederschlag (SCH.).

Tetramethylester $C_{11}H_{14}O_8 = C_3H_2(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* s. S. 990 im Artikel trans-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3). — Prismen (aus Äther). F: 85°; Kp_{50}: 205—215° (BUCHNER, WITTER, *B.* **23**, 2584; *A.* **284**, 224).

Tetraäthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* s. S. 990 im Artikel trans-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3). — Flüssig. Kp_{40}: 220—230° (SCHACHERL, *A.* **229**, 91).

b) Derivat einer ***Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3)*** $C_7H_6O_8 = C_3H_2(CO_2H)_4$, dessen sterische Konfiguration nicht bekannt ist.

1-Nitril, 1-Cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_7H_5O_6N = NC\cdot C_3H_2(CO_2H)_3$. *B.* Beim Schütteln von 1.2.3-Tricyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester (S. 1006) mit Barytwasser, neben dem Trinitril der Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (S. 972) (ERRERA, PERCIABOSCO, *B.* **34**, 3715). — Zerfließliche Krystallmasse. — $Ag_3C_7H_2O_6N + H_2O$.

2. Tetracarbonsäuren $C_8H_8O_8$.

1. ***Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)*** $C_8H_8O_8 = \begin{matrix} H_2C-C(CO_2H)_2 \\ H_2C-C(CO_2H)_2 \end{matrix}$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht, wenn man 35 g Äthylendimalonsäure-teträthylester (Bd. II, S. 862) in 100 g absol. Äther löst, die Lösung von 5 g Natrium in möglichst wenig Alkohol (und etwas Äther) hinzufügt und nach 5 Minuten 18 g Brom hinzutröpfelt; man verseift durch Kochen mit 3 Mol.-Gew. konz. Ätzbarytlösung (PERKIN, *Soc.* **65**, 580; vgl. P., *Soc.* **51**, 21). — Krystalle aus Wasser. Die lufttrocknen Krystalle enthalten 2 H_2O (P., *Soc.* **65**, 580). Verliert bei 100° das Krystallwasser (P., *Soc.* **65**, 581). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (P., *Soc.* **51**, 22; **65**, 581), schwerer in Benzol und Ligroin (P., *Soc.* **51**, 22). — Zerfällt bei 198—203° in CO_2 und cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 725) (P., *Soc.* **65**, 581; vgl. P., *Soc.* **51**, 22; *B.* **26**, 2244). — $Ag_4C_8H_4O_8$. Amorpher Niederschlag (P., *Soc.* **65**, 581).

2. ***Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)*** $C_8H_8O_8 = \begin{matrix} HO_2C \\ HO_2C \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$.

Tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_8 = C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen der Dinatriumverbindung des α.α'-Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylesters (Bd. II, S. 860) mit Methylenjodid auf dem Wasserbade (GUTHZEIT, DRESSEL, *A.* **256**, 199). — Dickes Öl. Kp_{15}: 220—250° (Zers.) (G., D.). — Liefert bei 110—150° mit Chlor 2.2.4.4-Tetrachlor-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester (s. u.) (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 424).

2.2.4.4-Tetrachlor-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester $C_{16}H_{20}O_8Cl_4 = C_4Cl_4(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei mehrstündigem Einleiten von Chlor in den Tetraäthylester der Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) bei 110—150° (G., W., SCH., *J. pr.* [2] **80**, 424). — Zäher Sirup.

3. ***Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-essigsäure-(1)*** $C_8H_8O_8 =$
$\begin{matrix} HO_2C\cdot HC \\ HO_2C\cdot HC \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H. \end{matrix}$

---

wird nachgewiesen, daß in der von PERKIN (*Soc.* **47**, 824) als cis-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3) beschriebenen Verbindung ein Gemisch von trans-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3) mit α-Carboxy-tricarballylsäure vorgelegen hat.

Tetramethylester $C_{12}H_{16}O_8 = C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Man erhitzt 20 g des bei 104° schmelzenden Tetramethylesters der Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(4 oder 5) (Syst. No. 3688) 3 Stdn. unter 40 mm Druck auf 160—190° und fraktioniert darauf im Vakuum (BUCHNER, Habilitationsschrift [München 1891], S. 117; B., WITTER, *B.* **27**, 875). Entsteht auch beim Erhitzen des bei 153° schmelzenden Tetramethylesters der Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(4 oder 5) (B., W.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 67° (B.; B., W.). Kp_{40}: 210—215° (B., W.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol (B.; B., W.) und Wasser (B., W.). — Beim Kochen mit Soda entsteht die Säure
$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2$ (?) (Syst. No. 2621) (B., W.).
O ——————— CO

4. ***3-Methyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)*** $C_8H_8O_8$ = $CH_3\cdot HC\langle{C(CO_2H)_2 \atop C(CO_2H)_2}$.

Tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_8 = CH_3\cdot C_3H(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung des Äthyliden-di-malonsäure-tetraäthylesters (Bd. II, S. 865) (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 158). — Öl. Destilliert unzersetzt (K., ST., *J. pr.* [2] **75**, 443, 463). — Liefert mit alkoh. Kali trans-3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 727) (K., ST., *J. pr.* [2] **68**, 159).

3-Trichlormethyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester $C_{16}H_{21}O_8Cl_3 = CCl_3\cdot HC\langle{C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \atop C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}$. *B.* Aus 35 g des rohen durch Kondensation von Trichloräthyliden-malonsäure-diäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester erhältlichen Trichloräthyliden-di-malonsäure-tetraäthylesters in Äther mit 12,5 g Brom und Schütteln des Produktes mit sehr verd. Kalilauge (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 486). Entsteht auch aus der Dinatriumverbindung des Trichloräthyliden-di-malonsäure-tetraäthylesters in Alkohol mit Brom (K., *J. pr.* [2] **75**, 487). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 48°. Unlöslich in Wasser.

3. Tetracarbonsäuren $C_9H_{10}O_8$.

1. ***Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)*** $C_9H_{10}O_8 = H_2C\langle{CH_2-C(CO_2H)_2 \atop CH_2-C(CO_2H)_2}$.
B. Der Tetraäthylester (s. u.) entsteht aus der Dinatriumverbindung des Pentan-α.α.ε.ε-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (Bd. II, S. 866; Bd. VII, S. 954) mit Brom (PERKIN, *B.* **18**, 3250; *Soc.* **51**. 244; **65**, 586); man verseift durch Kochen mit alkoh. Kali (PE., *B.* **18**, 3250; *Soc.* **51**, 244). Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) entsteht aus α.ε-Dibrom-pentan-α.α.ε.ε-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 866) mit alkoh. Kali oder mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr (PE., PRENTICE, *Soc.* **59**, 828). — Die rohe Säure bildet ein gelblichgefärbtes Öl (PE., *B.* **18**, 3250). — Spaltet beim Erhitzen auf 200—220° CO_2 ab unter Bildung von trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 728) (PE., *B.* **18**, 3250; *Soc.* **51**, 244).

Tetraäthylester $C_{17}H_{26}O_8 = C_5H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylenbromid mit der Dinatriumverbindung des Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetraäthylesters auf 130° im geschlossenen Gefäß (KÖTZ, SPIESS, *J. pr.* [2] **64**, 400; **68**, 153). — Öl. Siedet bei 330° unter geringer Zersetzung; Kp_{12}: 192—195° (K., SP., *J. pr.* [2] **64**, 400). — Bei 2-tägigem Erhitzen mit einem Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure wird unter CO_2-Abspaltung trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) gebildet (PERKIN, *Soc.* **65**, 586).

2. ***Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)*** $C_9H_{10}O_8 = {H_2C\cdot C(CO_2H)_2 \atop H_2C\cdot C(CO_2H)_2}\rangle CH_2$.
B. Der Tetraäthylester entsteht bei der Einw. von Methylenjodid auf die Dinatriumverbindung des Butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1951). — Sehr hygroskopische Krystallmasse. Schmilzt bei 186—188° unter Entwicklung von CO_2. — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung und Erhitzen des Rückstandes mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid der cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 2476).

3. ***3.3-Dimethyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2), Dicarboxycaronsäure*** $C_9H_{10}O_8 = (CH_3)_2C\langle{C(CO_2H)_2 \atop C(CO_2H)_2}$.

Tetraäthylester $C_{17}H_{26}O_8 = (CH_3)_2C_3(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoh. Ammoniak auf rohen α-Brom-β.β-dimethyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäureester, den man aus β.β-Dimethyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäureester und Brom erhält (KÖTZ, *J. pr.* [2]

75, 499). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 188—190°. — Verseift man den Tetraäthylester mit alkoh. Kali und kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure, so erhält man ein Gemisch von cis- und trans-1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (S. 730).

4. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_8$.

1. ***Cyclohexan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)*** $C_{10}H_{12}O_8 = H_2C<\substack{C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \\ C(CO_2H)_2 \cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht aus der Dinatriumverbindung des Pentan-α.α.ε.ε-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (Bd. II, S. 866) mit Methylenjodid bei 100° (PERKIN, *Soc.* **59**, 803; PE., PICKLES, *Soc.* **87**, 294; GOODWIN, PE., *Soc.* **87**, 841); man verseift den Ester durch methylalkoholisches Kali (P., *Soc.* **59**, 804). Der Tetraäthylester entsteht auch aus der Dinatriumverbindung des Propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (Bd. II, S. 860) beim Kochen mit Trimethylenbromid (PE., PRENTICE, *Soc.* **59**, 994; PE., PI.; G., PE.). — Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, in heißem Alkohol, mäßig in kaltem Wasser, sehr wenig in Äther (PE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,2 \times 10^{-3}$ (WALKER, *Soc.* **61**, 706). — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und ein Gemisch von cis- und trans-Hexahydroisophthalsäure (S. 732, 733) (PE.; G., PE.). — $Ag_4C_{10}H_8O_8$. Gelatinöser Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (PE.).

Tetraäthylester $C_{18}H_{28}O_8 = C_6H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* s. o. bei der Säure. — Flüssig. Kp_{50}: 243—245° (PERKIN, *Soc.* **59**, 803).

2. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4)*** $C_{10}H_{12}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC<\substack{CH(CO_2H) \\ CH(CO_2H)}>CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 400, 437.

a) ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzp. 234°*** $C_{10}H_{12}O_8 = C_4H_4(CO_2H)_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 197—198° (s. u.) beim Kochen von Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° (S. 1011) mit konz. Salzsäure; man trennt die beiden Stereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 416; vgl. G., *B.* **34**, 676). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 234° (G.; G., W., SCH.). Schwer löslich in kaltem Aceton, sonst wie die isomere Säure vom Schmelzpunkt 197—198° löslich (G., W., SCH.). — $Ag_4C_{10}H_8O_8$. Amorph (G., W., SCH.).

Tetramethylester $C_{14}H_{20}O_8 = C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der bei 234° schmelzenden Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (G., W., SCH., *J. pr.* [2] **80**, 417). — Prismen (aus Wasser). F: 76—77°.

b) ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzp. 207°*** $C_{10}H_{12}O_8 = C_4H_4(CO_2H)_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Der Tetraäthylester (s. u.) entsteht beim Kochen von Glutaconsäurediäthylester mit Ameisensäureester (v. PECHMANN, *B.* **32**, 2301; vgl. G., *B.* **34**, 678; G., W., SCH., *J. pr.* [2] **80**, 437). Die freie Säure entsteht aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-dimalonsäure-(2.4)-hexaäthylester (S. 1008) beim Kochen mit 10%iger Salzsäure (G., W., SCH., *J. pr.* [2] **80**, 436; vgl. G., *B.* **34**, 677). — Prismen (aus Wasser). F: 207° (v. P.; G., W., SCH.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther (G., W., SCH.).

Tetraäthylester $C_{18}H_{28}O_8 = C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der bei 207° schmelzenden Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4). — Dickflüssiges Öl. Kp_{22}: 224° (v. P.).

c) ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzp. 197—198°*** $C_{10}H_{12}O_8 = C_4H_4(CO_2H)_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* s. o. im Artikel Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 234°. — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 197—198°. Leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, löslich in Eisessig und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol (G., W., SCH., *J. pr.* [2] **80**, 414).

Tetramethylester $C_{14}H_{20}O_8 = C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der bei 197° bis 198° schmelzenden Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (G., W., SCH., *J. pr.* [2] **80**, 416). — Öl.

d) ***Substitutionsprodukt einer Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4)*** $C_{10}H_{12}O_8 = C_4H_4(CO_2H)_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

1.3-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-bis-[dichloressigsäure]-(2.4)-tetraäthylester $C_{18}H_{22}O_8Cl_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CCl_2 \cdot HC<\substack{CCl(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)}>CH \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.*

Durch Einleiten von Chlor in geschmolzenen Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° (S. 1011) bei 130—150°, neben 2.4-Dichlor-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dichloressigsäure-(2)-chlormalonsäure-(4)-heptaäthylester (S. 1011) (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 402, 422). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 178—180°. Löslich in Petroläther.

3. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3 oder 1.2)-diessigsäure-(2.4 oder 3.4) vom Schmelzpunkt 184°*** $C_{10}H_{12}O_8 = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC{<}{CH(CO_2H) \atop CH(CO_2H)}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC{<}{CH(CO_2H) \atop CH(CH_2\cdot CO_2H)}{>}CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3 oder 1.1.2.2)-dimalonsäure-(2.4 oder 3.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 87—88° (S. 1012) durch Kochen mit konz. Salzsäure (G., W., SCH., *J. pr.* [2] **80**, 431; vgl. G., *B.* **34**, 676). — Krystalle (aus Aceton). F: 184° (G., W., SCH.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Äther und Benzol (G., W., SCH.).

4. ***1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)*** $C_{10}H_{12}O_8 = (CH_3)_2C{<}{CH(CO_2H) \atop C(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2}$.

Tetraäthylester $C_{18}H_{28}O_8 = (CH_3)_2C_3H(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester der α.α'-Dibrom-β.β-dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 685), Natriummalonester und Natriumäthylat (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 763). — Öl. Kp_{30}: 222°. — Liefert, mit alkoh. Kalilauge gekocht, die Lactonsäure der β-Oxy-γ.γ-dimethyl-butan-α.β.δ-tricarbonsäure $(CH_3)_2C{<}{C[(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H] \atop CH_2 \text{———} CO}{>}O$ (Syst. No. 2621) und die Lactonsäure der δ-Oxy-γ.γ-dimethyl-butan-α.β.δ-tricarbonsäure $(CH_3)_2C{<}{CH(CH_2\cdot CO_2H) \atop CH(CO_2H)\text{—}O}{>}CO$ (Syst. No. 2621). Mit Natriumäthylat in Alkohol oder mit Natrium in Xylol entsteht die Verbindung $(CH_3)_2C{<}{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO}$ (Syst. No. 1368a). Mit Natriumäthylat und Äthyljodid entsteht der Tetraäthylester der 1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-äthylmalonsäure-(2) (s. u.).

1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-brommalonsäure-(2)-tetraäthylester $C_{18}H_{27}O_8Br = (CH_3)_2C{<}{CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2}$. *B.* Aus dem Tetraäthylester der 1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2) beim Erhitzen mit Brom (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 769). — Braunes Öl. — Läßt sich durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge, Ansäuern und Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 200° in das Anhydrid $(CH_3)_2C{<}{HC(CO_2H)\cdot CH\cdot CO \atop \text{———} CH\cdot CO}{>}O$ (Syst. No. 2620) überführen.

5. 3-Methyl-3-propyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) $C_{11}H_{14}O_8 = {CH_3 \atop CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}{C(CO_2H)_2 \atop C(CO_2H)_2}$.

1.2-Dinitril, 3-Methyl-3-propyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{11}H_{12}O_4N_2 = {CH_3 \atop CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}{C(CN)\cdot CO_2H \atop C(CN)\cdot CO_2H}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Destillation des Imids der 3-Methyl-3-propyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) ${CH_3 \atop CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}{C(CN)\cdot CO \atop C(CN)\cdot CO}{>}NH$ (Syst. No. 3369) mit Natronlauge (MINOZZI, *G.* **30** I, 271). — Krystallinische Masse. F: 116—119°. Ziemlich löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $Ag_2C_{11}H_{10}O_4N_2$.

6. 1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-äthylmalonsäure-(2) $C_{12}H_{16}O_8 = (CH_3)_2C{<}{CH\cdot CO_2H \atop C(CO_2H)\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2}$.

Tetraäthylester $C_{20}H_{32}O_8 = (CH_3)_2C_3H(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)-tetraäthylester (s. o.) und Äthyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 770). — Dickes Öl. Kp_{30}:

230—232°. — Destilliert in kleinen Mengen unter gewöhnlichem Druck unzersetzt. — Liefert bei der Spaltung mit methylalkoholischem Kali 2-Äthoxy-4-oxo-1.1-dimethyl-3-äthyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.3) $\begin{matrix} HO_2C\cdot C(O\cdot C_2H_5)-C(C_2H_5)(CO_2H) \\ (CH_3)_2C - CH_2 - CO \end{matrix}$ (Syst. No. 1452), die bei 213° schmelzende Lactonsäure der γ-Oxy-β.β-dimethyl-hexan-α.γ.δ-tricarbonsäure $\begin{matrix} (CH_3)_2C - C(CO_2H)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CO\cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2621) und die Lactonsäure der γ-Oxy-β.β-dimethyl-hexan-α.γ.δ.δ-tetracarbonsäure (Syst. No. 2622).

7. 1.2-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-essigsäure-(3)-[β-propionsäure]-(4) $C_{13}H_{18}O_8 = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\langle\begin{matrix} C(CH_3)(CO_2H) \\ CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H) \end{matrix}\rangle C(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***1.2-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-essigsäure-(3)-[β-propionsäure]-(4) vom Zersetzungspunkt 176°, α-Santorsäure*** $C_{13}H_{18}O_8 = (CH_3)_2C_4H_2(CO_2H)_2(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, *R. A. L.* [5] **5** II, 218; *G.* **29** II, 206. — *B.* Bei tropfenweisem Eintragen von 7,5 Litern 5%iger Kaliumpermanganatlösung in eine Lösung von 100 g Santonsäure (Syst. No. 1311) in 3 Liter durch Soda alkalisch gemachtes Wasser innerhalb 8 Tagen bei 3—6° (F., *G.* **23** II, 457; vgl. *G.* **22** I, 197). Entsteht auch aus Metasantonsäure (Syst. No. 1311) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei niedriger Temp. (F., *G.* **29** II, 237). — Prismen (aus Wasser). F: 176° (Zers.) (F., *G.* **22** I, 197, 200). Löslich in Wasser und Alkohol (F., *G.* **29** II, 237), ziemlich löslich in Äther, unlöslich in Chloroform (F., *G.* **22** I, 197; **29** II, 237) und Benzol (F., *G.* **29** II, 237). $[\alpha]_D^{18}$: + 28,56° (in Wasser; 0,7083 g in 25 ccm des Lösungsmittels) (F., *G.* **22** I, 200; vgl. **29** II, 237). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Wasser zunächst in das Monoanhydrid der β-Santorsäure $O\langle\begin{matrix} OC\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2622) über (F., *G.* **22** I, 200; **23** II, 458; **29** II, 241), bei weiterem Erhitzen auf 260—280° entsteht das Anhydrid der Keto-β-santorsäure $O\langle\begin{matrix} OC\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO \\ OC\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2492) (F., *G.* **29** II, 241). Beim Erhitzen mit Jod und Eisessig auf 200—210° wird eine Säure $C_{13}H_{14}O_8$ (s. u.) gebildet (F., *G.* **23** II, 460). Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° in die β-Santorsäure über (F., *G.* **23** II, 458). Zerfällt beim Erhitzen mit festem Natron und etwas Wasser bis auf 300° in Wasserstoff, CO_2, Essigsäure und inakt. und akt. Santoronsäure (Bd. II, S. 840) (F., *G.* **29** II, 239; vgl. *G.* **23** II, 462), bei weiterem Erhitzen auf 400° bildet sich Santoron (Bd. VII, S. 25) (F., *G.* **23** II, 465; **29** II, 217). Liefert mit Essigsäureanhydrid in der Kälte das Dianhydrid der α-Santorsäure $O\langle\begin{matrix} OC-C(CH_3)-CH-CH_2-CO \\ OC-C(CH_3)-CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \end{matrix}\rangle O$ (Syst. No. 2797), beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das Dianhydrid der β-Santorsäure (F., *G.* **22** I, 201, 203; **23** II, 458). — $Ag_4C_{13}H_{14}O_8$ (bei 100°). Flocken. Sehr wenig löslich in Wasser (F., *G.* **22** I, 198). — Calciumsalz. In heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem (F., *G.* **22** I, 198). — Bariumsalz. Krystalle (F., *G.* **22** I, 198).

Säure $C_{13}H_{14}O_8$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 3 g α-Santorsäure (s. o.) mit 15 g Jod und 30 ccm Eisessig im geschlossenen Rohr auf 200—210° (F., *G.* **23** II, 460). — Platten (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung bei 250—251°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in kochendem Wasser, sehr schwer in $CHCl_3$ und Ligroin. $[\alpha]_D^{18}$: + 42,80° (in absol. Alkohol; c = 3,8332). — $BaC_{13}H_{12}O_8 + H_2O$. Nadeln.

Tetramethylester der α-Santorsäure $C_{17}H_{26}O_8 = (CH_3)_2C_4H_2(CO_2\cdot CH_3)_2(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der α-Santorsäure und Methyljodid (F., *G.* **23** II, 459). — Viscos. $[\alpha]_D^{18}$: + 56,02° (in absol. Alkohol; 1,14 g in 25 ccm).

b) ***1.2-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-essigsäure-(3)-[β-propionsäure]-(4) vom Zersetzungspunkt 135—150°, β-Santorsäure*** $C_{13}H_{18}O_8 = (CH_3)_2C_4H_2(CO_2H)_2(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. F., *R. A. L.* [5] **5** II, 218. — *B.* Beim Abdampfen des Monoanhydrids $O\langle\begin{matrix} OC-C(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC-C(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2622) oder des Dianhydrids $O\langle\begin{matrix} OC\cdot C(CH_3)\cdot CH-CH_2-CO \\ OC\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \end{matrix}\rangle O$ (Syst. No. 2797) der β-Santorsäure mit Wasser (F., *G.* **22** I, 202; **23** II, 458). Entsteht aus der α-Santorsäure beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° (F., *G.* **23** II, 458).

— Krystalle (aus Äther + Chloroform). Krystallisiert aus Wasser viel schwerer, als die α-Säure (F., *G.* **29** II, 238). Schwer löslich in Äther (F., *G.* **29** II, 238). Für die Lösung von 0,7522 g in 25 ccm Wasser ist: $[\alpha]_D$: + 29,16° (F., *G.* **22** I, 203; **23** II, 459; **29** II, 238; *R. A. L.* [5] **5** II, 215). — Geht zwischen 135° und 150°, ohne zu schmelzen, in ihr entsprechendes Monoanhydrid (Syst. No. 2622) über (F., *G.* **22** I, 203; **29** II, 215, 238). Liefert mit Essigsäureanhydrid das entsprechende Dianhydrid (Syst. No. 2797) (F., *G.* **22** I, 204; **29** II, 215, 238).

Tetramethylester $C_{17}H_{26}O_8 = (CH_3)_2C_4H_2(CO_2\cdot CH_3)_2(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der β-Santorsäure mit Methyljodid (F., *G.* **23** II, 458; **29** II, 238). — Würfel (aus Alkohol oder Äther). F: 99—100° (F., *G.* **23** II, 458; **29** II, 238), 101° (F., *R. A. L.* [5] **5** II, 215). Inaktiv (F., *G.* **23** II, 459; **29** II, 238; *R. A. L.* [5] **5** II, 215).

2. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

1. Cyclohexen-(1)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Δ^1-Tetrahydropyromellitsäure $C_{10}H_{10}O_8 = \begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$.

a) ***Amorphe Form, Hydropyromellitsäure*** $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_6(CO_2H)_4$. *B.* Neben der stereoisomeren krystallisierten Form (s. u.) bei der Reduktion von Pyromellitsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (BAEYER, *A.* **166**, 337; vgl. B., *A.* **258**, 205). — Firnisartig. Geht beim Erhitzen in das Anhydrid der Δ^1-Tetrahydrophthalsäure (Syst. No. 2477) über.

b) ***Krystallisierte Form, Isohydropyromellitsäure*** $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_6(CO_2H)_4$. *B.* s. oben bei der amorphen Form. — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei (B., *A.* **166**, 338). Schmilzt beim Erhitzen über 200° und geht in das Anhydrid der Δ^1-Tetrahydrophthalsäure (Syst. No. 2477) über (B., *A.* **166**, 338, 346; *A.* **258**, 205). — Der Methylester (aus dem Silbersalz und CH_3I erhältlich) bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 156° und destilliert unzersetzt (B., *A.* **166**, 339).

2. Tetracarbonsäure $C_{21}H_{32}O_8 = C_{17}H_{28}(CO_2H)_4$ s. unter den Umwandlungsprodukten des Cholesterins, Syst. No. 4729c.

3. Tetracarbonsäure $C_{22}H_{34}O_8 = C_{18}H_{30}(CO_2H)_4$ s. unter den Umwandlungsprodukten des Cholesterins, Syst. No. 4729c.

4. Tetracarbonsäure $C_{27}H_{44}O_8 = C_{23}H_{40}(CO_2H)_4$ s. unter den Umwandlungsprodukten des Cholesterins, Syst. No. 4729c.

3. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$.

1. 1.2.3.6-Tetramethyl-cyclohexadien-(3.5)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)

$$C_{14}H_{16}O_8 = \begin{array}{l} HO_2C\cdot C(CH_3)\cdot C(CH_3):C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot C(CH_3)\cdot C(CH_3):C\cdot CO_2H \end{array}.$$

4.5-Dinitril, 1.2.3.6-Tetramethyl-4.5-dicyan-cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2), 1.2.3.6-Tetramethyl-4.5-dicyan-$\Delta^{3.5}$-dihydrophthalsäure $C_{14}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_4C_6(CN)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus β-Methyl-α-cyan-α-butylen-γ-carbonsäure (Bd. II, S. 787) durch $FeCl_3$ (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 459).

2. 3.6-Dimethyl-1.2-diäthyl-cyclohexadien-(3.5)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)

$$C_{16}H_{20}O_8 = \begin{array}{l} HO_2C\cdot C(C_2H_5)\cdot C(CH_3):C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot C(C_2H_5)\cdot C(CH_3):C\cdot CO_2H \end{array}.$$

4.5-Dinitril, 3.6-Dimethyl-1.2-diäthyl-4.5-dicyan-cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2), 3.6-Dimethyl-1.2-diäthyl-4.5-dicyan-$\Delta^{3.5}$-dihydrophthalsäure $C_{16}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2(C_2H_5)_2C_6(CN)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus β-Methyl-α-cyan-α-amylen-γ-carbonsäure (Bd. II, S. 793) durch $FeCl_3$ (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 459).

3. 3.6-Dimethyl-1.2-dipropyl-cyclohexadien-(3.5)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)

$$C_{18}H_{24}O_8 = \begin{matrix} HO_2C \cdot C(C_3H_7) \cdot C(CH_3):C \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot C(C_3H_7) \cdot C(CH_3):C \cdot CO_2H \end{matrix}.$$

4.5-Dinitril, 3.6-Dimethyl-1.2-dipropyl-4.5-dicyan-cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2), 3.6-Dimethyl-1.2-dipropyl-4.5-dicyan-$\Delta^{3.5}$-dihydrophthalsäure $C_{18}H_{22}O_4N_2 = (CH_3)_2(C_3H_7)_2C_6(CN)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus β-Methyl-α-cyan-α-hexylen-γ-carbonsäure (Bd. II, S. 798) durch $FeCl_3$ (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 459).

4. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_6O_8$.

1. ***Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), Prehnitsäure*** $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln von 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol (Bd. V, S. 430) mit Permanganatlösung (TÖHL, *B.* **21**, 907). Bei der Oxydation von 1.2.3.4-Tetraäthyl-benzol (Bd. V, S. 455) mit $KMnO_4$ (GALLE, *B.* **16**, 1746). Durch Oxydation der Phthaliddicarbonsäure nebenstehender Formel (Syst. No. 2621) mit $KMnO_4$ (DOEBNER, *A.* **311**, 143). Neben CO_2, Trimesinsäure (S. 978) und Mellophansäure (s. u.) bei starkem Erhitzen von Hydromellitsäure (S. 1007) oder Isohydromellitsäure (S. 1007) mit 4 bis 5 Tln. konz. Schwefelsäure (BAEYER, *A.* **166**, 325, 328). — Sehr große, undeutlich ausgebildete Prismen (aus Wasser) mit 2 H_2O, welche dem Mineral Prehnit ähnlich sehen (B., *A.* **166**, 328, 329). Verliert oberhalb 100° das Krystallwasser, fängt bei 237° unter Anhydridbildung zu schmelzen an und ist bei 250° völlig geschmolzen (B., *A.* **166**, 328). F: 238° (D.). Leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Äther nur langsam aufgenommen (B., *A.* **166**, 328). — Einw. von Natriumamalgam: B., *A.* **166**, 333. Liefert mit Methylalkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff den 1.4-Dimethylester (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1591), während der Tetramethylester beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid gebildet wird (B., *A.* **166**, 332). — $KC_{10}H_5O_8 + H_2O$. Drusen (T.). — $Ag_4C_{10}H_2O_8$. Schwer löslich (D.). — $Ba(C_{10}H_5O_8)_2 + 3H_2O$. Prismen (B.). — $BaC_{10}H_4O_8 + H_2O$. Nadeln (B.). — $Pb_2C_{10}H_2O_8$. Nadeln. Unlöslich in Wasser (B.).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CH_2–O–CO-Ring und CO_2H)

1.4-Dimethylester $C_{12}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Prehnitsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1591). — F: 176—177°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. — $Ag_2C_{12}H_8O_8$. Niederschlag.

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Prehnitsäure und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (BAEYER, *A.* **166**, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—108°. Destilliert unzersetzt.

2. ***Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5), Mellophansäure*** $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$. *B.* Man oxydiert 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol erst durch Kochen mit verd. Salpetersäure und dann das entstandene Prod. nach Befreiung von den Nitroprodukten mit $KMnO_4$ bei 100° (JACOBSEN, *B.* **17**, 2516). Beim Erhitzen von Hydromellitsäure (S. 1007) oder Isohydromellitsäure (S. 1007) mit 4—5 Tln. konz. Schwefelsäure (neben anderen Produkten) (BAEYER, *A.* **166**, 325, 335). — Undeutliche Krystalle (aus Wasser), Prismen (aus Wasser durch Salzsäure). Sintert von 215° an und ist bei 238° völlig geschmolzen (Anhydridbildung); leicht löslich in Wasser (B.). Eine konz. wäßr. Lösung der Säure gibt mit Calciumacetat erst in der Hitze einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erkalten völlig löst (J.). Die freie Säure wird durch $BaCl_2$ selbst in der Wärme nicht gefällt; Barytwasser erzeugt aber einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in kleine platte Nadeln umwandelt, die unlöslich in heißem Wasser sind (B.). Mit essigsaurem Blei entsteht ein flockiger, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag (B.).

3. ***Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Pyromellitsäure*** $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$. *B.* Man oxydiert 1.2.4.5-Tetramethyl-benzol erst durch Kochen mit verd. Salpetersäure und dann das entstandene Prod. nach Befreiung von den Nitroprodukten mit $KMnO_4$ bei 100° (JACOBSEN, *B.* **17**, 2516). Bei der langsamen Destillation eines Gemenges von mellitsaurem Natrium oder Kupfer und konz. Schwefelsäure (ERDMANN, *J. pr.* [1] **52**, 432; *A.* **80**, 282; BAEYER, *A. Spl.* **7**, 36). Das Dianhydrid $O{<}{}^{OC}_{OC}{>}C_6H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}O$ (Syst. No. 2797) entsteht bei der trocknen Destillation von Mellitsäure; man führt es durch Behandlung mit Wasser oder Alkalien in die Säure über (E., *J. pr.* [1] **52**, 432; *A.* **80**, 281; BAE., *A. Spl.* **7**, 35). Pyromellitsäure bildet sich ferner bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Holz-

kohle (VERNEUIL, *C. r.* **132**, 1342). Neben anderen Produkten bei der Elektrolyse von Alkalien unter Verwendung von Elektroden aus Graphit oder Retortenkohle (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* **12**, 113; **13**, 51). — *Darst.* 50 g Mellitsäure und 80 g $KHSO_4$ werden mit konz. Schwefelsäure zu einer dicken Paste angerührt, 6 Stdn. auf 200° erhitzt und destilliert (SILBERRAD, *Soc.* **89**, 1795). — Tafeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Triklin (NAUMANN, *J. pr.* [1] **52**, 433). Schmilzt bei 264° (BAE., *A. Spl.* **7**, 37), 265—268° (J.) und geht dabei in Anhydrid über. Ist unter Anhydridbildung destillierbar (BAE., *A. Spl.* **7**, 36). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 1,42 Tle. wasserfreie Säure; leicht löslich in Alkohol (E., *J. pr.* [1] **52**, 433; *A.* **80**, 282). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 777,4 Cal., bei konst. Vol: 778,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 141). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 398. — Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam ein Gemenge von Hydro- und Isohydropyromellitsäure (BAE., *A.* **166**, 337). Liefert beim Erhitzen mit der gleichen Menge Resorcin auf 160° ein Fluorescein $C_{22}H_{12}O_9$ (Syst. No. 2904) (SILBERRAD, ROY, *Soc.* **89**, 1796). Produkte, welche beim Erhitzen von Pyromellitsäure mit α-Naphthol entstehen, s. u. — $Ag_4C_{10}H_2O_8$. Krystallinischer Niederschlag (E.). — $Ca_2C_{10}H_2O_8 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (E.). — $Sc_4C_{10}H_{10}O_{16} + 2H_2O = [Sc(OH)_2]_4C_{10}H_2O_8 + 2H_2O$. Weißes, amorphes Pulver. In Wasser und Alkohol unlöslich; verliert bei 100° 1 H_2O, bei 140° auch das zweite H_2O (CROOKES, *C.* **1908** II, 385; **1909** I, 1145; *Z. a. Ch.* **61**, 373). — $Pb_2C_{10}H_2O_8 + H_2O$. Weißer, amorpher Niederschlag (E.).

Verbindung $C_{30}H_{18}O_8$. *B.* Beim Schmelzen von α-Naphthol mit Pyromellitsäureanhydrid (GRABOWSKI, *B.* **4**, 726). — Braunes Pulver (aus Kalilauge durch Salzsäure). Sehr leicht löslich mit grüner Farbe in Kali.

Verbindung $C_{40}H_{24}O_8$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Pyromellitsäure mit 3 Mol.-Gew. α-Naphthol auf 250° (G., *B.* **6**, 1068). — Ziegelbraunes Pulver (aus Kalilauge durch Salzsäure gefällt). F: 245°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther und Aceton; in Alkalien mit tiefgrüner Farbe.

Verbindung $C_{40}H_{22}O_7$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Pyromellitsäure mit 3 Mol.-Gew. α-Naphthol auf 280—300° (G., *B.* **6**, 1068). — Ziegelbraune Körner (aus Methylalkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Methylalkohol, Alkohol und Äther, leicht in warmem Methylalkohol; löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe.

α-Verbindung $C_{50}H_{28}O_7$. *B.* Die α-, β- und γ-Verbindungen $C_{50}H_{28}O_7$ entstehen, neben der Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$ (s. u.), beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Pyromellitsäure mit 4 Mol.-Gew. α-Naphthol über 300°, bis kein Wasser mehr entweicht (G., *B.* **6**, 1066, 1067). — Krystallisiert aus Phenol mit $^1/_2$ Mol. $C_6H_5\cdot OH$ in sehr feinen, dünnen Blättchen, die bei 260° das Krystallphenol verlieren. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol.

β-Verbindung $C_{50}H_{28}O_7$. *B.* siehe o. bei der α-Verbindung. — Krystallisiert aus Phenol in sehr feinen, kleinen Nadeln; schmilzt, bei 260° getrocknet, oberhalb 360°; unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, löslich in Phenol (G., *B.* **6**, 1066, 1067).

γ-Verbindung $C_{50}H_{28}O_7$. *B.* siehe o. bei der α-Verbindung. — Bräunliche, mikroskopische Krystalle (aus Aceton). F: 265°; in Aceton viel löslicher als die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$ (s. u.) (G., *B.* **6**, 1068).

Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$. *B.* siehe o. bei der α-Verbindung $C_{50}H_{28}O_7$. — Krystallisiert aus Phenol mit 1 Mol. $C_6H_5\cdot OH$ in glänzenden mikroskopischen Krystallen, die bei 260° das Phenol verlieren. Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, Aceton und Benzol (G., *B.* **6**, 1066).

Pyromellitsäure-tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus dem Silbersalz der Pyromellitsäure und Methyljodid bei 100° im geschlossenen Rohr (BAEYER, *A.* **166**, 339). Aus der Säure und Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1589). — Blätter (aus kochendem Alkohol). F: 138° (B.). Destilliert unzersetzt; schwer löslich in kochendem Alkohol (B.).

Pyromellitsäure-tetraäthylester $C_{18}H_{22}O_8 = C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus dem Silbersalz der Pyromellitsäure und Äthyljodid bei 100° (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 36). — Platte Nadeln (aus Alkohol). F: 53°; sublimierbar; unlöslich in Wasser (B.). — Beim Erhitzen mit Essigester in Gegenwart von Natrium entsteht das Natriumsalz des Tetraketohydrindacendicarbonsäure-diäthylesters (Syst. No. 1385) (EPHRAIM, *B.* **34**, 2783).

Pyromellitsäure-tetrachlorid $C_{10}H_2O_4Cl_4 = C_6H_2(COCl)_4$. *B.* Durch längeres Erwärmen der Pyromellitsäure mit PCl_5 (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 36). — Krystallinisch. Leicht löslich in absol. Äther. — Geht beim Kochen mit Wasser allmählich wieder in Pyromellitsäure über.

Dinitropyromellitsäure $C_{10}H_4O_{12}N_2 = (O_2N)_2C_6(CO_2H)_4$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 20 g 3.6-Dinitro-2.4.5-trimethyl-benzoesäure (S. 555) in 2 l Wasser und 50 g

K_2CO_3 mit 72 g $KMnO_4$ (NEF, *A.* **237**, 20). — Nadeln (aus Wasser). Verliert oberhalb 100° Wasser und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 208—225°. Äußerst leicht in Äther, leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. — $Ag_4C_{10}O_{12}N_2$. Goldgelber amorpher Niederschlag. — $Ca_2C_{10}O_{12}N_2$ (bei 180°).

Tetramethylester $C_{14}H_{12}O_{12}N_2 = (O_2N)_2C_6(CO_2 \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus dem Silbersalz der Dinitropyromellitsäure und Methyljodid (NEF, *A.* **258**, 317). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 180,6°. — Gibt mit Zinkstaub und Eisessig den Diaminopyromellitsäure-tetramethylester (Syst. No. 1909).

Tetraäthylester $C_{18}H_{20}O_{12}N_2 = (O_2N)_2C_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus dem Silbersalz der Dinitropyromellitsäure und Äthyljodid (NEF, *A.* **237**, 23). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton, schwerer in Äther. — Liefert mit Reduktionsmitteln den Tetraäthylester der Diaminopyromellitsäure.

2. Benzol-dimalonsäure-(1.3), m-Phenylendimalonsäure $C_{12}H_{10}O_8 = C_6H_4[CH(CO_2H)_2]_2$.

2.4.6-Trinitro-benzol-dimalonsäure-(1.3)-tetraäthylester, symm. Trinitro-m-phenylendimalonsäure-tetraäthylester $C_{20}H_{23}O_{14}N_3 = (O_2N)_3C_6H[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenylmalonsäureester und Natriummalonsäureester (JACKSON, MOORE, *Am.* **12**, 20). — Prismen (aus Alkohol). F: 123°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in CS_2.

3. Tetracarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_8$.

1. ***γ-Phenyl-propan-α.α.β.β-tetracarbonsäure, α-Benzyl-α.α'-dicarboxy-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{12}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

γ-[4-Nitro-phenyl]-propan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetramethylester $C_{17}H_{19}O_{10}N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 4.4'-Dinitro-stilben aus Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetramethylester (Bd. II, S. 858) mit Natriummethylat und p-Nitro-benzylchlorid in siedendem Methylalkohol oder in Gegenwart von Benzol im geschlossenen Rohr bei 120—130° (BISCHOFF, *B.* **40**, 3153, 3176). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 119—120°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform, heißem Äthylalkohol und Methylalkohol.

2. ***β-Phenyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure, β-Phenyl-α.α'-dicarboxy-glutarsäure, Benzaldimalonsäure*** $C_{13}H_{12}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO_2H)_2]_2$.

Tetramethylester $C_{17}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 10 g Benzaldehyd, 35 g Malonsäuredimethylester und einer Lösung von 2 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol (MEERWEIN, *A.* **360**, 344). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 64—65°. — Liefert bei der Verseifung mit konz. Bromwasserstoffsäure β-Phenyl-glutarsäure (S. 878).

Tetraäthylester $C_{21}H_{28}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Benzalmalonsäurediäthylester mit Natriummalonester in Alkohol (STAUDINGER, *A.* **341**, 111, 113; vgl. *C.* **1903** II, 943) oder besser in Äther (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 162; K., *J. pr.* [2] **75**, 488). Aus [α-Äthoxy-benzyl]-malonsäureester $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1142) und Natriummalonester in Alkohol (STAU., *A.* **341**, 111, 114; vgl. *C.* **1903** II, 943). — Dickflüssiges Öl. Kp_{14}: 225—230° (K., STAL.); Kp_{11}: 224—228° (K.). — Die Dinatriumverbindung wird durch angesäuertes Wasser unter Bildung von Malonester und Benzalmalonester gespalten (K.), durch Brom in den 3-Phenyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester übergeführt (S. 1002) (K., STAL.). Benzaldimalonsäureester gibt durch Behandlung mit Kalilauge in verd. Alkohol und Erhitzen der entstandenen Benzaldimalonsäure auf 100—130° β-Phenyl-glutarsäure (S. 878) (ST., *A.* **341**, 111).

β-[2-Nitro-phenyl]-α.α'-dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester, 2-Nitro-benzal-dimalonsäure-tetramethylester $C_{17}H_{19}O_{10}N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 20 g 2-Nitro-benzaldehyd und 40 g Malonsäuredimethylester unter Zusatz einer Lösung von 3 g Natrium in 60 ccm Methylalkohol (MEERWEIN, *A.* **360**, 345). — Fast weiße Krystalle (aus Methylalkohol). F: 94—95°. — Liefert bei der Verseifung mit konz. Bromwasserstoffsäure β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure.

β-[3-Nitro-phenyl]-α.α'-dicarboxy-glutarsäure, 3-Nitro-benzaldimalonsäure $C_{13}H_{11}O_{10}N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CO_2H)_2]_2$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht aus 30 g 3-Nitrobenzalmalonester und der berechneten Menge Natriummalonester in Äther; man verseift mit alkoh. Kalilauge (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 507, 509). — Gelbrote amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_4C_{13}H_7O_{10}N$.

Tetraäthylester $C_{21}H_{27}O_{10}N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* siehe S. 999 bei 3-Nitro-benzaldimalonsäure. — Dickflüssiges Öl. — Gibt bei Behandlung mit amalgamiertem Aluminium 3-Amino-benzaldimalonsäure-tetraäthylester, der mit Salzsäure zu β-[3-Amino-phenyl]-glutarsäure (Syst. No. 1908) verseift wurde (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 512). Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kali 3-Nitro-benzaldimalonsäure, mit Salzsäure β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure (K.).

β-[4-Nitro-phenyl]-α.α'-dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester, 4-Nitro-benzal-dimalonsäure-tetraäthylester $C_{21}H_{27}O_{10}N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzalmalonester und Natriummalonester in Äther (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 508). — Liefert bei der Verseifung mit konz. Salzsäure β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure.

4. Tetracarbonsäuren $C_{14}H_{14}O_8$.

1. ***β-Benzyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure, β-Benzyl-α.α'-dicarboxy-glutarsäure*** $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH[CH(CO_2H)_2]_2$.

Dinitril, β-Benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH[CH(CN)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus Natriumcyanessigester und Phenylacetaldehyd neben Styrylcyanessigsäure-äthylester (S. 901) beim Erwärmen in Alkohol (HAWORTH, *Soc.* **95**, 484). — Pulver (aus Essigester und Petroläther). F: 173°. Fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester. — $Ag_2C_{14}H_{10}O_4N_2$.

2. ***γ-Phenyl-butan-α.β.β.δ-tetracarbonsäure, β-Phenyl-β'.β'-dicarboxy-adipinsäure*** $C_{14}H_{14}O_8 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester-nitril, γ-Phenyl-β-cyan-butan-α.β.δ-tricarbonsäure-triäthylester, β-Phenyl-β'-carbäthoxy-β'-cyan-adipinsäure-diäthylester $C_{20}H_{25}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* 11,5 g Natrium werden in 140 g Alkohol gelöst, 65 g Cyanessigester und 90 g Zimtsäureester zugesetzt, 18 Stdn. gekocht, darauf 90 g Bromessigsäureester zugesetzt und bis zur Neutralität gekocht (THORPE, UDALL, *Soc.* **75**, 906). — Dickes Öl. Kp_{20}: 270—280°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure die hochschmelzende und niedrigschmelzende Form der γ-Phenyl-butan-α.β.δ-tricarbonsäure (S. 983 und 984).

3. ***β.β'-o-Phenylen-diisobernsteinsäure, o-Xylylendimalonsäure*** $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_4[CH_2\cdot CH(CO_2H)_2]_2$.

Tetraäthylester $C_{22}H_{30}O_8 = C_6H_4[CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei sehr allmählichem Eintragen von Zinkstaub in die Lösung von 10—15 g o-Xylylen-bis-[chlormalonsäure]-tetraäthylester (s. u.) in 80—100 ccm Eisessig (PERKIN, *Soc.* **53**, 16; vgl. BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 452). — Farbloser Sirup. Nicht destillierbar; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und den meisten organischen Lösungsmitteln (P.). — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in CO_2, Alkohol und β.β'-o-Phenylen-dipropionsäure (P.). — $Na_2C_{22}H_{28}O_8$. *B.* Durch Fällen einer äther. Lösung des Tetraäthylesters mit Natriumäthylat (P.; vgl. B., P.). Hygroskopische Masse. Liefert mit äther. Jodlösung den Tetraäthylester der Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-tetracarbonsäure-(2.2.3.3) (S. 1002) (B., P.).

o-Xylylen-bis-[chlormalonsäure]-tetraäthylester $C_{22}H_{28}O_8Cl_2 = C_6H_4[CH_2\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Digerieren einer alkoh. Lösung von Natriumchlormalonsäure-diäthylester mit o-Xylylendibromid (Bd. V, S. 366) (BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 452). — *Darst.* Man löst 2 Mol.-Gew. Chlormalonsäureester in 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat, verdünnt das Gemisch mit dem gleichen Volum absol. Äthers und fügt allmählich 1 Mol.-Gew. o-Xylylen-dibromid hinzu; nach 3-stdg. Digerieren gießt man Wasser hinzu, hebt die Ätherschicht ab, wäscht dieselbe mit Wasser und entwässert sie über $CaCl_2$ (PERKIN, *Soc.* **53**, 14). — Dickflüssig. Erstarrt bei langem Stehen zu großen Krystallen. Nicht destillierbar (P.). — Liefert in Eisessiglösung mit Zinkstaub den Tetraäthylester der o-Xylylendimalonsäure (B., P.; P.). Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in CO_2, Alkohol und β.β'-o-Phenylen-diacrylsäure (P.).

4. ***β.β'-m-Phenylen-diisobernsteinsäure, m-Xylylendimalonsäure*** $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_4[CH_2\cdot CH(CO_2H)_2]_2$.

Tetraäthylester $C_{22}H_{30}O_8 = C_6H_4[CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von m-Xylylen-bis-[chlormalonsäure]-tetraäthylester mit Zinkstaub (KIPPING, *B.* **21**, 31). — Dickes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure, unlöslich in Wasser. — $Na_2C_{22}H_{28}O_8$. Fester hygroskopischer Körper. Einw. von Jod oder Brom: K.

m-Xylylen-bis-[chlormalonsäure]-tetraäthylester $C_{22}H_{28}O_8Cl_2 = C_6H_4[CH_2\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Die Lösung von 4,4 g Natrium in möglichst wenig absol. Alkohol wird mit dem 10fachen Volum absol. Äthers gemischt, dann die Lösung von 37,8 g Chlormalonsäurediäthylester in 500 ccm Äther und hierauf 25,5 g m-Xylylendibromid zugegeben (KIPPING, *B.* **21**, 30). — Gelbes dickes Öl.

5. ***β.β'-p-Phenylen-diisobernsteinsäure, p-Xylylendimalonsäure*** $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_4[CH_2\cdot CH(CO_2H)_2]_2$. *B.* Beim Verseifen des Tetraäthylesters (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kali (KIPPING, *B.* **21**, 39). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt gegen 195°, dabei in CO_2 und β.β'-p-Phenylen-dipropionsäure zerfallend. — $Ag_4C_{14}H_{10}O_8$. Käsiger Niederschlag.

Tetraäthylester $C_{22}H_{30}O_8 = C_6H_4[CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Behandeln von p-Xylylen-bis-[chlormalonsäure]-tetraäthylester mit Zinkstaub und Eisessig (K., *B.* **21**, 34). — Krystalle. F: 51°. Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol. — $Na_2C_{22}H_{28}O_8$. Hygroskopische Krystalle. Liefert mit Brom p-Xylylen-bis-[brommalonsäure]-tetraäthylester, während Jod den Tetraäthylester der p-Xylylendimalonsäure regeneriert.

p-Xylylen-bis-chlormalonsäure $C_{14}H_{12}O_8Cl_2 = C_6H_4[CH_2\cdot CCl(CO_2H)_2]_2$. *B.* Durch Verseifung des Tetraäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (EPHRAIM, *B.* **34**, 2786). — Krystalle. F: 179° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt β.β'-p-Phenylen-bis-[α-chlor-propionsäure]. — $K_4C_{14}H_8O_8Cl_2$. Durchsichtige Nadeln.

Tetraäthylester $C_{22}H_{28}O_8Cl_2 = C_6H_4[CH_2\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Chlormalonsäureester, alkoh. Natriumäthylat und p-Xylylendibromid in viel Äther im Wasserbad (KIPPING, *B.* **21**, 33). — Durchsichtige sechsseitige Tafeln. F: 86—87°; leicht löslich in Äther, Ligroin, Eisessig usw., unlöslich in Wasser (K.). — Bei 48-stdg. Stehen der Lösung des Esters in konz. Schwefelsäure tritt keine chemische Veränderung ein; indessen krystallisiert der so behandelte Ester alsdann aus Alkohol in lanzettförmigen Nadeln (EPHRAIM, *B.* **34**, 2786).

p-Xylylen-bis-[brommalonsäure]-tetraäthylester $C_{22}H_{28}O_8Br_2 = C_6H_4[CH_2\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des p-Xylylendimalonsäure-tetraäthylesters und Brom in Äther (KIPPING, *B.* **21**, 35). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 107—108°.

5. Tetracarbonsäuren $C_{16}H_{18}O_8$.

1. ***α-Phenyl-hexan-β.β.δ.δ-tetracarbonsäure, α-Äthyl-α'-benzyl-α.α'-dicarboxy-glutarsäure*** $C_{16}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_3)(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{24}H_{34}O_8 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Äthyl-α.α'-dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 867) mit alkoh. Natriumäthylat und Benzylchlorid (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* **23**, 3184). — Dickes Öl. Kp_{12}: 210—230°. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311.

2. ***p-Xylylen-bis-methylmalonsäure, α.α'-p-Xylylen-diisobernsteinsäure*** $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4[CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2]_2$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht aus p-Xylylendimalonsäure-tetraäthylester mit Natriumäthylat und Methyljodid; man verseift mit alkoh. Kalilauge (EPHRAIM, *B.* **34**, 2788). — Öl. — Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 175° entsteht β.β'-p-Phenylen-diisobuttersäure $C_6H_4[CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. — Kaliumsalz. Weiße Nadeln.

Tetraäthylester $C_{24}H_{34}O_8 = C_6H_4[CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* siehe o. bei der Säure. — Nadeln. F: 75° (E., *B.* **34**, 2788).

5. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_8$.

1. ***α-Phenyl-β-propylen-α.α.β.γ-tetracarbonsäure, α-Phenyl-α-carboxy-aconitsäure*** $C_{13}H_{10}O_8 = C_6H_5\cdot C(CO_2H)_2\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$.

Tetraäthylester $C_{21}H_{26}O_8 = C_6H_5\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Kondensation des Phenylmalonsäure-diäthylesters mit Chlorfumarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 745) in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 1214). — Kocht man den Ester mit alkoh. Kali, destilliert dann den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und fügt verd. Schwefelsäure zu der Lösung, so scheidet sich unter Entwicklung von CO_2 allmählich das Anhydrid der 1-Phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2480) aus.

2. ***3-Phenyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)*** $C_{13}H_{10}O_8 =$

$$C_6H_5\cdot HC\left\langle\begin{array}{l}C(CO_2H)_2\\ |\\ C(CO_2H)_2\end{array}\right.$$

Tetraäthylester $C_{21}H_{26}O_8 = C_6H_5 \cdot C_3H(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung des Benzaldimalonsäure-tetraäthylesters (S. 999) (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 162). Bei der Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf α-Brom-β-phenyl-propan-*α.α.γ.γ*-tetracarbonsäure-tetraäthylester, der aus Benzaldimalonsäure-tetraäthylester und Brom entsteht (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 489). — Dickes Öl. Kp_{11}: 228° (K.). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natron oder Kali 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 903) (K., ST.; K.).

2. Tetracarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_8$.

1. ***δ-Phenyl-α-butylen-α.β.γ.γ-tetracarbonsäure, α-Benzyl-α-carboxy-aconitsäure*** $C_{14}H_{12}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot CO_2H$.

Tetraäthylester $C_{22}H_{28}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Ausbeute beim Kochen von Benzylmalonsäure-diäthylester (S. 869) mit Chlorfumarsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 1214). — Zähes Öl. Kp_{15}: 245—246°. — Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kaliumhydroxyd entsteht eine Tricarbonsäure.

2. ***δ-Phenyl-α-butylen-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure, α-Benzyl-α.γ-dicarboxy-glutaconsäure*** $C_{14}H_{12}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{22}H_{28}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 7 g der Natriumverbindung des *α.γ*-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters (Bd. II, S. 876) mit 3 g Benzylchlorid und 20 ccm absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140—150° (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* **222**, 260). — Glasglänzende Rechtecke (aus Alkohol). F: 78° (C., G.). Kp_{11-12}: 240° (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* **23**, 3183). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und konz. Schwefelsäure (C., G.). — Wird von Zinkstaub (in Eisessig) nur wenig angegriffen (G., D.). Wird durch Kochen mit konz. Natronlauge unter CO_2-Entwicklung in α-Benzyl-glutaconsäure (S. 904) übergeführt (C., G.). α-Benzyl-glutaconsäure entsteht auch, neben CO_2 und etwas Malonsäure beim Kochen des Esters mit Barytwasser (G., BOLAM, *J. pr.* [2] **54**, 368). Wird von konz. wäßr. Ammoniak in Benzylmalonsäure-diamid (S. 869) und Iminomethyl-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 787) zerlegt (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* **59**, 748). Phenylhydrazin erzeugt bei 100° 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) und Benzylmalonsäure-diäthylester (R., M., *Soc.* **61**, 795).

3. ***Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-tetracarbonsäure-(2.2.3.3), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-tetracarbonsäure-(2.2.3.3)*** $C_{14}H_{12}O_8 = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot C(CO_2H)_2\\ CH_2 \cdot C(CO_2H)_2\end{smallmatrix}$. *B.* Der Tetraäthylester dieser Säure entsteht beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthan-*α.α.β.β*-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 858) mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat, 1 Mol.-Gew. o-Xylylendibromid (Bd. V, S. 366) und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 130° (BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 450; P., *Soc.* **53**, 12). Derselbe Ester entsteht beim Behandeln der Dinatriumverbindung des o-Xylylendimalonsäure-tetraäthylesters (S. 1000) mit einer äther. Jodlösung (B., P., *B.* **17**, 452; P., *Soc.* **53**, 20). Man verseift den Ester durch alkoh. Kalilauge (B., P.; P.). — Die freie Säure ist ein Sirup, der bei 185° in CO_2, H_2O und das Anhydrid der Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 2480) zerfällt (B., P.; P.).

6. Tetracarbonsäure $C_nH_{2n-20}O_8$.

Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) $C_{14}H_8O_8 = C_{10}H_4(CO_2H)_4$. *B.* Bei der Oxydation von Pyrensäure $C_{13}H_6O(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1345) durch $KMnO_4$ (BAMBERGER, PHILIP, *A.* **240**, 182). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von 2,5 g Pyrensäureanhydrid (Syst. No. 2499) in wenig verd. Natronlauge mit einer $5^0/_0$igen Lösung von 5,5 g $KMnO_4$ unter Abkühlen, erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade, entfärbt die Flüssigkeit durch Alkohol und fällt die filtrierte Flüssigkeit durch Salzsäure (B., P.). — Blättchen oder Nadeln oder flache Spieße. Mäßig löslich in heißem Eisessig und Wasser, sehr schwer in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Alkohol, ziemlich leicht in wäßr. Aceton. Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure. — Salpetersäure (D: 1,43) wirkt, selbst bei 160° im geschlossenen Rohr weder nitrierend noch oxydierend ein. Zerfällt, bei langsamem Erhitzen auf 140—150°, in Wasser und das entsprechende Dianhydrid $C_{14}H_4O_6$ (Syst. No. 2797). Bei raschem Erhitzen auf 200—250° wird H_2O und CO_2 abgespalten. Zerfällt beim Glühen mit Calciumhydroxyd glatt in CO_2 und Naphthalin. Zeigt beim Erhitzen mit Resorcin die Fluoresceinreaktion. — $Ag_4C_{14}H_4O_8$. Flockiger Niederschlag. — $Ba_2C_{14}H_4O_8$ (bei 130°). Krystallinischer Niederschlag.

7. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{16}H_{10}O_8$.

1. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)*** $C_{16}H_{10}O_8 = C_6H_5 \cdot C_6H(CO_2H)_4$. *B.* Durch Oxydation der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (S. 963) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 102; B., *Am. Soc.* **30**, 1247). — Krystallinisch. Beginnt sich bei 230° zu färben, ist aber bei 280° noch nicht vollständig geschmolzen (M., B.). Löslich in Alkohol, langsam löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol (M., B.). — Bei der Destillation des Bariumsalzes mit $Ba(OH)_2$ entsteht Diphenyl (M., B.). — $Ag_4C_{16}H_6O_8$. Weißer Niederschlag (M., B.). — $Ba_2C_{16}H_6O_8 + 8H_2O$. Weißer krystallinischer Niederschlag (M., B.).

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot C_6H(CO_2 \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus dem Silbersalz der Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) und CH_3I in Äther im geschlossenen Rohr bei 100° (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 104). — Rhomboeder (aus CCl_4). F: 130—133°. Löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

Tetrabenzylester $C_{44}H_{34}O_8 = C_6H_5 \cdot C_6H(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_4$. *B.* Durch Einw. von Benzyljodid in Äther auf das Silbersalz der Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) im geschlossenen Rohr bei 100° (M., B., *Am.* **20**, 106). — Krystalle (aus Eisessig). F: 114—118°.

2. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4')*** $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus 3.3'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') (S. 936) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (LOEWENHERZ, *B.* **26**, 2486). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 250°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in Äther, leichter in siedendem Alkohol.

2. Tetracarbonsäuren $C_{19}H_{16}O_8$.

1. ***α.γ-Bis-[2-carboxy-phenyl]-propan-β.β-dicarbonsäure, Bis-[2-carboxy-benzyl]-malonsäure*** $C_{19}H_{16}O_8 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester-dinitril, Bis-[2-cyan-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{23}H_{22}O_4N_2 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben 2-Cyan-benzylessigsäure-äthylester, beim Erwärmen einer mit 16 g Malonsäurediäthylester und dann mit 15 g o-Cyan-benzylchlorid (S. 468) versetzten Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol; man verjagt den Alkohol, gießt in Wasser, saugt das ausgeschiedene, bald erstarrende Öl ab und behandelt die feste Masse mit kalter, konz. Salzsäure, wobei nur Cyanbenzylessigsäure-äthylester in Lösung geht (HAUSMANN, *B.* **22**, 2019). — Säulen (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Trinitril, Bis-[2-cyan-benzyl]-cyanessigsäure $C_{19}H_{13}O_2N_3 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2,3 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol mit 11,3 g Cyanessigsäure-äthylester und darauf mit einer Lösung von 15,1 g o-Cyan-benzylchlorid in 20 ccm Alkohol und kocht; den entstandenen Äthylester kocht man mit alkoh. Kali (CASSIRER, *B.* **25**, 3026). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 160° unter Zerfall in Bis-[2-cyan-benzyl]-aceto-nitril (S. 987) und CO_2.

Äthylester-trinitril, Bis-[2-cyan-benzyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{21}H_{17}O_2N_3 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 122—123° (CASSIRER, *B.* **25**, 3026).

2. ***α.γ-Bis-[4-carboxy-phenyl]-propan-β.β-dicarbonsäure, Bis-[4-carboxy-benzyl]-malonsäure*** $C_{19}H_{16}O_8 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester-dinitril, Bis-[4-cyan-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{23}H_{22}O_4N_2 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und p-Cyan-benzylchlorid (S. 498) in Alkohol (MOSES, *B.* **33**, 2627). — Nadeln (aus Eisessig). F: 194°. — Wird von Salzsäure zu Bis-[4-carboxy-benzyl]-essigsäure (S. 987) verseift.

Äthylester-trinitril, Bis-[4-cyan-benzyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{21}H_{17}O_2N_3 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigester und p-Cyan-benzylchlorid in Alkohol (MOSES, *B.* **33**, 2626). — Radialfaserige Krystallmasse. F: 110,5°. — Wird von Salzsäure bei 160° in Bis-[4-carboxy-benzyl]-essigsäure übergeführt.

3. 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyl-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4') $C_{20}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot C_6H(CH_3)_2(CO_2H)_2$.

B. Bei der Oxydation der Bis-dihydrosantinsäure (S. 967) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung, neben 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-di-[β-acrylsäure]-(4.4') (S. 1005) (GRASSI-CRISTALDI, TOMARCHIO, *G.* **30 II**, 125). — $Ba_2C_{20}H_{14}O_8$ (bei 110° getrocknet). Unlöslich in Wasser.

4. **α.ε-Diphenyl-pentan-β.β.δ.δ-tetracarbonsäure, α.α'-Dibenzyl-α.α'-dicarboxy-glutarsäure** $C_{21}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Tetraäthylester $C_{29}H_{36}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 860) mit Benzylchlorid in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat (DRESSEL, *A.* **256**, 191). — Dickes Öl. Destilliert im Vakuum nicht ganz unzersetzt zwischen 230° und 250°. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311.

β-Chlor-α.α'-dibenzyl-α.α'-dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester $C_{29}H_{35}O_8Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CHCl \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Benzylmalonsäure-diäthylesters mit Chloroform unter Druck auf 130°, neben Dichlormethyl-benzyl-malonsäure-diäthylester (KÖTZ, ZÖRNIG, *J. pr.* [2] **74**, 447). — Öl. Kp_{14}: 263—265°.

5. **α.ζ-Diphenyl-hexan-β.β.ε.ε-tetracarbonsäure, α.δ-Dibenzyl-butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure, α.α'-Dibenzyl-α.α'-dicarboxy-adipinsäure** $C_{22}H_{22}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht beim Erhitzen einer Lösung von 35 g Butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 862) in einer Lösung von 4,6 g Natrium in 60 ccm absol. Alkohol mit 30 g Benzylchlorid im Wasserbade; man verseift den Ester durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (LEAN, *Soc.* **65**, 1019). — Tafeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 166—167° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger löslich in Petroläther. — $Ag_2C_{22}H_{20}O_8$. Niederschlag. — $CaC_{22}H_{20}O_8 + 2H_2O$.

Tetraäthylester $C_{30}H_{38}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Täfelchen. F: 126—127°; leicht löslich in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol, weniger in Äther und Petroläther, löslich in warmem Benzol (LEAN, *Soc.* **65**, 1018).

6. **α.η-Diphenyl-heptan-β.β.ζ.ζ-tetracarbonsäure, α.ε-Dibenzyl-pentan-α.α.ε.ε-tetracarbonsäure, α.α'-Dibenzyl-α.α'-dicarboxy-pimelinsäure** $C_{23}H_{24}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht aus 9 g Pentan-α.α.ε.ε-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 866) 1,2 g Natrium (gelöst in 15 g absol. Alkohol) und 9 g Benzylchlorid; man verseift den Ester durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* **59**, 843). — Zerfällt bei 205—207° in CO_2 und α.α'-Dibenzyl-pimelinsäure (S. 943). — $Ag_4C_{23}H_{20}O_8$. Niederschlag.

Tetraäthylester $C_{31}H_{40}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 75—77°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* **59**, 844).

8. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{20}H_{16}O_8$.

1. ***β.γ-Diphenyl-β-butylen-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure*** $C_{20}H_{16}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Dinitril, β.γ-Diphenyl-α.δ-dicyan-β-butylen-α.δ-dicarbonsäure $C_{20}H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(CN) \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Natriumcyanessigester und Benzoin (Bd. VIII, S. 167) in Alkohol (HAWORTH, *Soc.* **95**, 486). — Nadeln (aus Benzol). F: 136° (Zers.). — Verändert sich nicht beim Kochen mit konz. Kalilauge oder Salzsäure.

2. ***3.4-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)*** $C_{20}H_{16}O_8 =$
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot HC \cdot C(CO_2H)_2 \\ \quad\;\; | \qquad | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot C(CO_2H)_2 \end{array}.$$

Äthylester-amid-dinitril, 3.4-Diphenyl-1.2-dicyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-äthylester-amid (?) $C_{22}H_{19}O_3N_3 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot HC - C(CN) \cdot CO \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot HC - C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ (?). Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, und Derivate derselben s. S. 894.

2. **2.4-Diphenyl-cyclobutan-di-[β-isobernsteinsäure]-(1.3), 1.3-Bis-[β.β-dicarboxy-äthyl]-2.4-diphenyl-cyclobutan** $C_{24}H_{24}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC\langle{CH(C_6H_5) \atop CH(C_6H_5)}\rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[x-chlor-β-isobernsteinsäure]-(1.3)-tetramethylester, 1.3-Bis-[α oder β-chlor-β.β-dicarbomethoxy-äthyl]-2.4-diphenyl-cyclobutan $C_{28}H_{30}O_8Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4[CHCl \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$ oder $(C_6H_5)_2C_4H_4[CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung von 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) (s. u.) mit HCl (KOHLER, *Am.* **28**, 236). — Nadeln (aus Aceton). F: 197° bis 198° (HCl-Entwicklung). Fast unlöslich in Alkohol, Chloroform und Äther.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[x-chlor-β-isobernsteinsäure]-(1.3)-tetraäthylester, 1.3-Bis-[α oder β-chlor-β.β-dicarbäthoxy-äthyl]-2.4-diphenyl-cyclobutan $C_{32}H_{38}O_8Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4[CHCl \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$ oder $(C_6H_5)_2C_4H_4[CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung von 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) mit HCl (KOHLER, *Am.* **28**, 236). — Nadeln (aus Aceton oder absol. Alkohol). F: 185° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Aceton.

9. Tetracarbonsäure $C_nH_{2n-26}O_8$.

2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-di-[β-acrylsäure]-(4.4') $C_{24}H_{22}O_8 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot C_6H(CH_3)_2(CO_2H) \cdot C_6H(CH_3)_2(CO_2H) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Bis-dihydrosantinsäure (S. 967) in alkal. Lösung mit $KMnO_4$ neben 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyl-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4') (S. 1003) (GRASSI-CRISTALDI, TOMARCHIO, *G.* **30** II, 124). — $Ag_4C_{24}H_{18}O_8$ (bei 110°). Unlöslich in Wasser. — $Ba_2C_{24}H_{18}O_8$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser.

10. Tetracarbonsäure $C_nH_{2n-28}O_8$.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) („weiße, belichtete Cinnamylidenmalonsäure") $C_{24}H_{20}O_8 = (HO_2C)_2C:CH \cdot HC\langle{CH(C_6H_5) \atop CH(C_6H_5)}\rangle CH \cdot CH:C(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. RIIBER, *B.* **35**, 2412. — *B.* Durch Belichtung von Cinnamylidenmalonsäure (S. 912) (LIEBERMANN, *B.* **28**, 1440; KOHLER, *Am.* **28**, 233). — Farblose Prismen (aus verd. Alkohol oder aus Aceton oder aus Eisessig). F: 195° (K.). Zersetzt sich unmittelbar nach dem Schmelzen (K.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich in Eisessig, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin (K.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 2641,1 Cal., bei konstantem Druck: 2641,7 Cal. (R., SCHETELIG, *Ph. Ch.* **48**, 349). — Spaltet beim Erhitzen im absol. Vakuum auf 170—180° 2 Mol. CO_2 ab unter Bildung von 2.4-Diphenyl-cyclobutan-di-[β-acrylsäure]-(1.3) (S. 965) (R., *B.* **35**, 2414). Gibt in soda-alkal. Lösung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure, α-Truxillsäure (S. 952) (R.; K.), Benzoesäure (K.) und eine in Prismen oder Tafeln krystallisierende, aromatische Säure (R.). Addiert in methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Lösung 2 Mol. HCl unter gleichzeitiger Veresterung und Entstehung von 1.3-Bis-[α oder β-chlor-β.β-dicarbomethoxy-äthyl]-2.4-diphenyl-cyclobutan (s. o.) bezw. 1.3-Bis-[α oder β-chlor-β.β-dicarbäthoxy-äthyl]-2.4-diphenyl-cyclobutan (s. o.) (K.). Addiert in Eisessig-Suspension 4 Atome Brom unter Bildung eines unbeständigen Tetrabromids, welches rasch unter HBr- und CO_2-Entwicklung in 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[β-brom-β-acrylsäure]-(1.3) (S. 965) übergeht (K.). Vereinigt sich mit Kaliumdisulfit zu der Verbindung $C_{24}H_{20}O_8 + 2KHSO_3 + 6H_2O$ (s. u.) (K.). Geht beim Lösen in konz. Schwefelsäure in Cinnamylidenmalonsäure über (K.). Liefert beim Erhitzen mit Baryt 1.2-Diphenyl-tricyclooctan (Bd. V, S. 692) und 2.3-Diphenyl-bicyclo-[0.2.2]-hexan (?) (Bd. V, S. 684) neben geringen Mengen von α-Phenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 517) und einem Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{30}$ (Bd. V, S. 742) (DOEBNER, SCHMIDT, *B.* **40**, 149).

Verbindung mit Kaliumdisulfit $C_{24}H_{20}O_8 + 2KHSO_3 + 6H_2O$. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) und Kaliumdisulfitlösung (KOHLER, *Am.* **28**, 239). — Weiße Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

E. Pentacarbonsäure.

Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10} = C_6H(CO_2H)_5$. *B.* Bei der Oxydation von Pentamethylbenzol (Bd. V, S. 443) durch wäßr. Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 473). Durch Kochen von 5.6-Dimethyl-phthalid-essigsäure-(7), s. nebenstehende Formel (Syst. No. 2619), mit konz. Kalilauge und Oxydation des Produktes mit konz. $KMnO_4$-Lösung bei Wasserbadwärme (WOLFF, *A.* **322**, 387). In geringer Menge durch Erhitzen von Campher (Bd. VII, S. 101) (SCHRÖTTER, WEITZENBÖCK, *M.* **29**, 396, 749), von Terpentinöl (Syst. No. 4728) (SCH., WEI., *M.* **29**, 397, 749), von Cholesterin (Syst. No. 4729c) oder Cholalsäure (Syst. No. 4866) (SCH., WEI., WITT, *M.* **29**, 246, 249, 749), mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Quecksilber und Behandlung des Produktes mit Salpetersäure. In kleiner Menge beim Erhitzen von Holzkohle mit konz. Schwefelsäure auf 280–300° (VERNEUIL, *C. r.* **118**, 196, 198; *Bl.* [3] **11**, 120, 123; *C. r.* **132**, 1340). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln, die 5 Mol. H_2O enthalten und an der Luft nur sehr langsam verwittern (V., *C. r.* **132**, 1341; WOLFF, *A.* **322**, 387). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (F., C.). Rhombisch (WYROUBOW, *C. r.* **132**, 1341). Schmilzt lufttrocken bei 228–230° (SCH., WEI., WITT), wasserfrei bei 238° (WOLFF). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (V., *C. r.* **118**, 197; *Bl.* [3] **11**, 123), löslich in Alkohol, schwer in Äther und Essigester, unlöslich in Benzol und Petroläther (SCH., WEI., WITT). Die rohe, gelb gefärbte Säure phosphoresciert, die reine, farblose nicht (V., *C. r.* **132**, 1340). — Geht beim Erhitzen auf 240–250° in ein Dianhydrid, alsdann bei 270–300° unter Abspaltung von CO_2 in Pyromellitsäuredianhydrid (Syst. No. 2797) über (WOLFF). Bei der Destillation ihres neutralen Kaliumsalzes mit Kalk entstehen Diphenyl und Benzol (WOLFF). — $KC_{11}H_5O_{10} + 2^1/_2$ oder $3H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser) (WOLFF). — $K_2C_{11}H_4O_{10} + 4H_2O$. Tafeln (aus wenig heißem Wasser) (WOLFF). — $Ag_5C_{11}HO_{10}$. Amorpher Niederschlag (F., C.). — $Ca_5(C_{11}HO_{10})_2$ (bei 175°). Nadeln (F., C.).

Formel: $CH_3 \cdot C_6H(CH_3)(CH_2\cdot CO_2H)<\frac{CH_2}{CO}>O$ (Ring mit CH_3, CH_3, CH_2–O–CO, $HO_2C\cdot CH_2$)

F. Hexacarbonsäuren.

1. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$.

1. Cyclopropanhexacarbonsäure $C_9H_6O_{12} = \frac{(HO_2C)_2C}{(HO_2C)_2C}>C(CO_2H)_2$.

Hexaäthylester $C_{21}H_{30}O_{12} = C_3(CO_2\cdot C_2H_5)_6$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des Propan-α.α.β.β.γ.γ-hexacarbonsäure-hexaäthylesters (Bd. II, 883) mit Brom (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 165). — Dickes Öl. Kp_{12}: 197–202°. Beständig. — Liefert bei der Verseifung mit $Ba(OH)_2$ trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (S. 971).

Tetraäthylester-dinitril, 1.2-Dicyan-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.2.3.3)-tetraäthylester $C_{17}H_{20}O_8N_2 = (NC)_2C_3(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei der Einw. von Halogenen oder von Bromcyanessigsäureäthylester auf Natriumcyanessigsäureäthylester in Äther, neben anderen Verbindungen (ERRERA, PERCIABOSCO, *B.* **34**, 3707, 3715). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (LA VALLE, *B.* **34**, 3716; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 523). Leicht löslich, außer in Wasser und Ligroin (E., P.). — Beim Kochen mit Alkalien entsteht trans-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3) (S. 990) (E., P.).

Triäthylester-trinitril, 1.2.3-Tricyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester $C_{15}H_{15}O_6N_3 = (NC)_3C_3(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. Zur Molekulargröße und Konstitution vgl. ERRERA, PERCIABOSCO, *B.* **33**, 2979; GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 465. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Brom oder Jod auf Natriumcyanessigsäureäthylester in Äther (ER., P., *B.* **33**, 2976; **34**, 3704; vgl. THORPE, YOUNG, *Soc.* **77**, 937; ENGLER, MEYER, *B.* **38**, 2487). Bei der Einw. von Brom oder Jod auf Natriumcyanessigsäureäthylester in CS_2, in der Kälte (WENZEL, *B.* **34**, 1045). Bei der Einw. von Natriumcyanessigsäureäthylester (ER., P.; G., *Am.* **30**, 467) oder anderer HBr entziehenden Mitteln (Natrium, Natriumacetessigester, Natriummalonester, Anilin) (G.) auf Bromcyanessigsäureäthylester in Äther. — Nadeln

oder Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 119,5° (ER., P., *B.* **34**, 3714), 120° (TH., Y.), 122° (G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther (ER., P., *B.* **33**, 2979), in kaltem Äther und Ligroin, leicht in Chloroform (G.), in Alkohol und warmem Benzol (ER., P., *B.* **33**, 2979). — Beim Schütteln mit kaltem Barytwasser entsteht Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trinitril (S. 972) und 1-Cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(*1.2.3*) (S. 991) (ER., P., *B.* **34**, 3715). — Beim Kochen mit Barytwasser wird trans-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3) gebildet (ER., P., *B.* **33**, 2980; **34**, 3707).

2. Cyclopentan-hexacarbonsäure-(1.1.2.2.4.4) $C_{11}H_{10}O_{12}$ =

$$\begin{matrix}(HO_2C)_2C\cdot CH_2\\ |\\ (HO_2C)_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)_2.$$

B. Durch Eintröpfeln von Brom in die Dinatriumverbindung des Pentan-*a.a.γ.γ.ε.ε*-hexacarbonsäure-hexaäthylesters (Bd. II, S. 885) in Äther bis zur Gelbfärbung und Verseifung des entstandenen Esters mit siedendem Barytwasser (BOTTOMLEY, PERKIN, *Soc.* **77**, 302). — Krystalle (aus Eisessig). F: 210—212°.

3. Hexacarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_{12}$.

1. ***Cyclohexan-hexacarbonsäure-(1.2.3.4.5.6), Hexahydromellitsäure***

$$C_{12}H_{12}O_{12} = HO_2C\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\\ CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO_2H.$$

a) ***Undeutlich krystallinische Cyclohexan-hexacarbonsäure-(1.2.3.4.5.6), Hydromellitsäure*** $C_{12}H_{12}O_{12} = C_6H_6(CO_2H)_6$. *B.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Mellitsäurelösung mit Natriumamalgam (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 15); man arbeitet am besten bei Wasserbadtemperatur unter Durchleiten von CO_2 (VAN LOON, *B.* **28**, 1272); die mit Essigsäure neutralisierte Flüssigkeit wird mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (B.). — Hygroskopischer Sirup, der zu undeutlichen Krystallen erstarrt (B., *A. Spl.* **7**, 15). Schmilzt beim Erhitzen unter Wasserverlust (B., *A. Spl.* **7**, 15). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (B., *A. Spl.* **7**, 15). — Gibt mit NH_3 und mit Alkalien amorphe, firnißartige, in Wasser sehr leicht lösliche Salze (Unterschied von Mellitsäure) (B., *A. Spl.* **7**, 17). Wird von Silbernitrat nicht gefällt (B., *A. Spl.* **7**, 17). Gibt mit Calciumacetat beim Kochen einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst (B., *A. Spl.* **7**, 16). Wandelt sich bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° in die stereoisomere Isohydromellitsäure (s. u.) um (B., *A. Spl.* **7**, 43, 44). Wird von Oxydationsmitteln wenig angegriffen (B., *A. Spl.* **7**, 19). Beim Erhitzen mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure entweichen CO_2 und SO_2; es entstehen Trimesinsäure (S. 978), Prehnitsäure (S. 997), Mellophansäure (S. 997) und Prehnomalsäure (Cyclohexadienol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), (Syst. No. 1217) (B., *A.* **166**, 325; vgl. *A. Spl.* **7**, 20). Hydromellitsäure ist durch Behandlung mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht esterifizierbar (VAN LOON, *B.* **28**, 1272). — $Ag_6C_{12}H_6O_{12}$. Amorpher Niederschlag (B., *A. Spl.* **7**, 18). — $Pb_3C_{12}H_6O_{12}$ (bei 150°). Amorpher Niederschlag, etwas löslich in reinem Wasser (B., *A. Spl.* **7**, 17).

b) ***In Prismen krystallisierende Cyclohexan-hexacarbonsäure-(1.2.3.4.5.6), Isohydromellitsäure*** $C_{12}H_{12}O_{12} = C_6H_6(CO_2H)_6$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Hydromellitsäure (s. o.) mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180°; auch bei langem (9monatigem) Aufbewahren der Hydromellitsäure findet die Umwandlung in Isohydromellitsäure statt (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 43, 44). — Vierseitige Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Schmelzen (B., *A. Spl.* **7**, 44). Leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure gefällt (B., *A. Spl.* **7**, 44). Schwer löslich in Alkohol und Äther (VAN LOON, *B.* **28**, 1273). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 923,9 Cal., bei konstantem Vol.: 925,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] **43**, 542). — Sehr beständig; bleibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 300° unverändert; ebenso beim Erhitzen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (B., *A. Spl.* **7**, 45). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch werden CO_2 und Essigsäure gebildet (B., *A. Spl.* **7**, 46). Verhält sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wie Hydromellitsäure (B., *A.* **166**, 325). Liefert mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff einen Monomethylester (VAN LOON, *B.* **28**, 1273). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Hydromellitsäure entsteht der Hexamethylester (S. 1008) (B., *A. Spl.* **7**, 47). — $Pb_3C_{12}H_6O_{12}$. Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (B., *A. Spl.* **7**, 46).

Monomethylester $C_{13}H_{14}O_{12} = (HO_2C)_5C_6H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus Isohydromellitsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (VAN LOON, *B.* **28**, 1273). — $Ag_5C_{13}H_9O_{12}$.

Hexamethylester $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(CO_2\cdot CH_3)_6$. *B.* Aus dem Silbersalz der Isohydromellitsäure und Methyljodid (BAEYER, *A. Spl.* 7, 47). — Nadeln. F: 125° (B.), 124° (VAN LOON, *B.* **28**, 1273). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol (B.).

2. ***Cyclobutan - dicarbonsäure - (1.3) - dimalonsäure - (2.4)*** $C_{12}H_{12}O_{12} = (HO_2C)_2CH\cdot HC<{CH(CO_2H) \atop CH(CO_2H)}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

Hexaäthylester $C_{24}H_{36}O_{12} = (C_2H_5\cdot O_2C)_2C_4H_4[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. Zur Konstitution vgl. GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 435. — *B.* Aus Isoaconitsäuretriäthylester (Bd. II, S. 848) bei mehrjährigem Aufbewahren (GUTHZEIT, *B.* **31**, 2754) oder bei mehrtägigem Stehen mit wenig Piperidin (oder mit Diäthylamin) (G., *B.* **31**, 2755; **34**, 677; GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 435). — Gelbrotes, äußerst zähflüssiges Öl; nicht unzersetzt destillierbar (G., *B.* **31**, 2756). D_{20}^{20}: 1,1432 (G., *B.* **31**, 2756). — Wird von Kupferacetat nicht gefällt; gibt mit $FeCl_3$ keine Blaufärbung, mit Soda nur langsam, mit Alkalilaugen sofort zunehmende Gelbfärbung (G., *B.* **31**, 2754). Geht beim Zufügen von Natriumäthylat zu einer alkoh. Lösung in den Isoaconitsäuretriäthylester über (G., *B.* **31**, 2755). Liefert beim Kochen mit 10%iger Salzsäure unter CO_2-Abspaltung Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 207° (S. 993) (G., W., SCH.). Gibt bei der Einw. von 10%iger Kalilauge Glutaconsäure (G., W., SCH.).

2. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{12}$.

1. **Benzolhexacarbonsäure, Mellitsäure** (Honigsteinsäure) $C_{12}H_6O_{12} = C_6(CO_2H)_6$. *V.* An Tonerde gebunden als „Honigstein" in Braunkohlenlagern (KLAPROTH, *Scherers Allg. Journ. d. Chemie* **3** [1799], 461; *Crells Annalen* **1800** I, 18; KL., Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper, Bd. 3 [Posen-Berlin 1802], S. 114). — *B.* Bei der Oxydation von Hexamethylbenzol (Bd. V, S. 450) mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 470). Beim Erhitzen von Dodekahydrotriphenylen (Bd. V, S. 576) mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr (MANNICH, *B.* **40**, 155). Beim Erhitzen von Triphenylen (Bd. V, S. 720) mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 150° (M., *B.* **40**, 162). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von chemisch hergestelltem Kohlenstoff, von Holzkohle oder von Graphit mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (SCHULZE, *B.* **4**, 802, 806), bei Einw. einer alkal. Lösung von NaOCl auf Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Tierkohle und Lampenruß (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* **15**, 446), beim Erhitzen von Holzkohle mit konz. Schwefelsäure auf 280—300° (VERNEUIL, *C. r.* **118**, 196; *Bl.* [3] **11**, 121), durch 24-stdg. Kochen von Holzkohle mit rauchender Salpetersäure und Versetzen der kochenden Lösung mit Kaliumchlorat (DICKSON, EASTERFIELD, *P. Ch. S.* No. 197; *C.* **1899** I, 42). Neben Hydromellitsäure (S. 1007) und Pyromellitsäure (S. 997) bei der Elektrolyse von Alkalien unter Anwendung von Elektroden aus Retortenkohle oder Graphit; wendet man statt Alkalien verd. Säuren an (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure), so entsteht nur sehr wenig Mellitsäure (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* **11**, 468, 474; **12**, 113). Wurde aus einer schwarzen Masse erhalten, welche sich in der längere Zeit unbenutzten Rohrleitung einer Zuckerfabrik durch allmähliche Umbildung aus der zuletzt darin stehen gebliebenen Zuckerlösung bei 35—40° gebildet hatte (v. LIPPMANN, *B.* **27**, 3408). — *Darst.* Man erwärmt gepulverten Honigstein mit Ammoniumcarbonat, entfernt durch Kochen das überschüssige Ammoniumcarbonat, neutralisiert die sauer gewordene Lösung mit Ammoniak, filtriert die Tonerde ab, verdunstet und krystallisiert das neutrale Ammoniumsalz wiederholt unter jedesmaligem Zusatz von Ammoniak um (WÖHLER, *A.* **37**, 264). Ist die Lösung des Ammoniumsalzes sehr stark gefärbt, so verdunstet man sie zur Trockne, erhitzt den Rückstand einige Stunden lang auf 120—130° und zieht dann mit siedendem Wasser das farblose (saure) Ammoniumsalz aus (CLAUS, *B.* **10**, 560). Zur Gewinnung der freien Säure kann man die Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit Bleiacetat fällen und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegen (WÖ.). Der Bleiniederschlag fällt leicht ammoniakhaltig aus; es ist daher geratener, das Ammoniumsalz durch Kochen mit Baryt zu zerlegen und dann das Bariumsalz mit Schwefelsäure zu behandeln (ERDMANN, MARCHAND, *J. pr.* [1] **43**, 130; *A.* **68**, 327). Oder man tropft die Lösung des Ammoniumsalzes in überschüssige, kochende Silbernitratlösung ein und zerlegt den Niederschlag durch verd. Salzsäure (SCHWARZ, *A.* **66**, 47). Man trägt 450 kg gemahlene Holzkohle in 3750 Liter Salpetersäure (D: 1,50) unter Umrühren ein, rührt 24 Stdn., kocht dann ca. 3 Tage bis die entstandene Lösung hellgelb geworden ist und destilliert die überschüssige Salpetersäure bei 130—140° ab (HOLLIDAY & SONS, D. R. P. 214252; *C.* **1909** II, 1510). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 286—288° (MICHAEL, *B.* **28**, 1631). Leicht löslich in Alkohol

(Wö., *Ann. d. Physik.* 7 [1826], 326), sehr leicht löslich in Wasser (Wö., *A.* 37, 265). Wärmetönung beim Lösen in Wasser bei 20°: WERNER, Ж. 17, 415; BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 195. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* 57, 433. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 790,8 Cal., bei konstantem Druck: 788,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 143). Elektrisches Leitvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 398. Stufenweise elektrolytische Dissoziation: QUARTAROLI, *G.* 35 I, 470. Verhält sich Helianthin gegenüber wie eine dreibasische, anderen Indicatoren gegenüber wie eine drei- oder sechsbasische Säure (ASTRUC, *C. r.* 130, 1564; Q., *G.* 35 I, 472). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: WE., Ж. 17, 415; GAL, WE., *C. r.* 103, 1142; BER., *A. ch.* [6] 7, 195. — Mellitsäure liefert bei der trocknen Destillation CO_2 und Pyromellitsäuredianhydrid (Syst. No. 2797) (ERDMANN, *A.* 80, 281; BAEYER, *A. Spl.* 7, 35). Zerfällt bei starkem Erhitzen mit Glycerin in CO_2 und Trimesinsäure (BAE., *A.* 166, 340). Wird beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd oder Natronkalk in CO_2 und Benzol gespalten (BAE., SCHEIBLER, *A.* 141, 272; *B.*, *A. Spl.* 7, 5). Liefert bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung nur CO_2, Wasserstoff, Sauerstoff und sehr wenig CO (BUNGE, Ж. 12, 421). Wird von Natriumamalgam in Hydromellitsäure (S. 1007) übergeführt (BAE., *A. Spl.* 7, 15). Ist sehr beständig; löst sich unzersetzt in kochender konz. Schwefelsäure; wird von konz. Salpetersäure nicht verändert (Wö., *Ann. d. Physik* 7 [1826], 326). Wird von Chlor und Brom nicht angegriffen (H. MÜLLER, bei KEKULÉ, Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Bd. [Erlangen 1866], S. 404). Beim Erhitzen der Mellitsäure mit PCl_5 wird Mellitsäurehexachlorid (S. 1010) gebildet (BAE., *A. Spl.* 7, 13). Beim Erhitzen des trocknen neutralen Ammoniumsalzes auf 150—160° entstehen Paramid (Mellitsäuretriimid) (Syst. No. 3889) und ein Ammoniumsalz, das bei Behandlung mit heißer Salzsäure Euchronsäure (Mellitsäurediimid) (Syst. No. 3700) liefert (WÖHLER, *A.* 37, 268; SCHWARZ, *A.* 66, 49). Dieselben Produkte bilden sich auch beim Erhitzen von Mellitsäure mit 3 Mol.-Gew. Acetonitril und einigen Tropfen Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180—200° und dann auf 225—235° (MATHEWS, *Am. Soc.* 20, 663). Beim Erhitzen von Mellitsäure mit 6 Mol.-Gew. Anilin im geschlossenen Rohr auf 160° entsteht Phenylparamid (Mellitsäure-tris-phenylimid) (Syst. No. 3889) (HÖTTE, *J. pr.* [2] 32, 238). — Mellitsaures Silber liefert mit Methyljodid den Hexamethylester, mit Äthyljodid den Hexaäthylester der Mellitsäure (S. 1010) (KRAUT, *Ar.* 160, 217; *J.* 1862, 281). Mellitsäure läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung nicht verestern (VAN LOON, *B.* 28, 1271). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Methylalkohol auf 100° ein Gemisch von sauren Estern (darunter Pentamethylester) und von Hexamethylester, beim Erhitzen auf 120—125° den letzteren als Hauptprodukt (H. MEYER, *M.* 25, 1210). Gibt bei 96-stdg. Erhitzen mit absol. Äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 183° ca. 60% Hexaäthylester (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* 30, 1897; *Ph. Ch.* 66, 279). Wird durch äther. Diazomethanlösung quantitativ in den Hexamethylester übergeführt (v. PECHMANN, *B.* 31, 502).

Salze. $(NH_4)_2C_{12}H_4O_{12} + 4H_2O$. *B.* Durch Zersetzung des Kupferammoniumsalzes der Mellitsäure (s. u.) mit H_2S und Eindampfen der sauren Flüssigkeit (ERDMANN, MARCHAND, *J. pr.* [1] 43, 137; *A.* 68, 330). Krystalle. Rhombisch (NAUMANN, *J. pr.* [1] 43, 137). — $(NH_4)_6C_{12}O_{12} + 9H_2O$. Krystalle (SCHWARZ, *A.* 66, 47). Rhombisch (ROSE, *Ann. d. Physik* 7 [1826], 335; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 763). Verliert schon beim Kochen mit Wasser Ammoniak (WÖHLER, *A.* 37, 265). Verhalten beim Erhitzen s. o. — $Na_6C_{12}O_{12} + 17H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (TAYLOR, *Ph. Ch.* 27, 361; vgl. E., M., *J. pr.* [1] 43, 133; *A.* 68, 329). — $K_3C_{12}H_3O_{12} + 6H_2O$. *B.* Aus Mellitsäure und Kalilauge (Wö., *A.* 37, 267). Vierseitige Prismen. — $4K_3C_{12}H_3O_{12} + 3KNO_3 + 9H_2O$. *B.* Beim Fällen der Lösung des neutralen mellitsauren Kaliums mit Salpetersäure (Wö., *A.* 37, 266). Unsymmetrische, sechsseitige Prismen, sehr wenig löslich in Wasser. — $K_4C_{12}H_2O_{12} + 8H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer konz. Lösung des neutralen mellitsauren Kaliums mit Mellitsäure (E., M., *J. pr.* [1] 43, 134; *A.* 68, 329). Breite Krystalle. — $K_6C_{12}O_{12} + 9H_2O$. Krystalle. Rhombisch (NAUMANN, *J. pr.* [1] 43, 134; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 763). Verwittert leicht (E., M., *J. pr.* [1] 43, 133; *A.* 68, 329). — $Cu_2C_{12}H_2O_{12} + 11H_2O$. *B.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Kälte (E., M., *J. pr.* [1] 43, 138; *A.* 68, 330). Dunkelblaue Krystalle. — $Cu_2(NH_4)_2C_{12}O_{12} + 12H_2O$. *B.* Durch Fällen des neutralen mellitsauren Ammoniumsalzes mit $CuSO_4$ (E., M., *J. pr.* [1] 43, 139; vgl. BAEYER, *A. Spl.* 7, 12). — $Cu_3C_{12}O_{12} + 12H_2O$. *B.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Hitze und Auswaschen des Niederschlags (E., M., *J. pr.* [1] 43, 138; *A.* 68, 330). Krystallinisch. — $Ag_6C_{12}O_{12}$. Mikroskopische Tafeln. Das reine Salz zersetzt sich erst oberhalb 180° (E., M., *J. pr.* [1] 43, 130; *A.* 68, 328); beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht es aber schon bei 100° in Silberoxydulsalz über (Wö., *A.* 30, 1). — $Mg_3C_{12}O_{12} + 18H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (KARMRODT, *A.* 81, 169). — $Mg_3C_{12}O_{12} + 21H_2O$. Prismen (KA., *A.* 81, 170). — $Mg_2(NH_4)_2C_{12}O_{12} + 15H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (CLAUS, *B.* 10, 561). — $Ba_3C_{12}O_{12} + 3H_2O$. Nadeln oder Schuppen. Bildet nach dem Trocknen eine silberglänzende, blättrige Masse; wenig löslich in Wasser (SCHWARZ, *A.* 66, 48). — $Zn_3C_{12}O_{12} + 9H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser durch Alkohol) (KA., *A.* 81, 169). — $Zn_3C_{12}O_{12} + 15H_2O$. Prismen. In kaltem Wasser löslicher, als in Wasser

von 55—60° (KA., *A.* **81**, 168). — $Hg_6C_{12}O_{12} + 6 H_2O$. Feinkörniger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (KA., *A.* **81**, 165). — $Hg_3C_{12}O_{12} + 6 H_2O$. Niederschlag (KA., *A.* **81**, 166). — $Al_2C_{12}O_{12} + 18 H_2O$. Findet sich natürlich als „Honigstein" (s. S. 1008). Krystalle. Tetragonal (FRIEDEL, BALSOHN, *Z. Kr.* **6**, 287). — $Pb_3C_{12}O_{12} + 3 H_2O$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag (E., M., *J. pr.* [1] **43**, 132). — $Bi_2C_{12}O_{12}$. Weiße Nadeln. D^{20}: 4,04; unlöslich in den organischen Lösungsmitteln; bei 210° noch beständig; liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr im Vakuum auf über 350° CO_2, Kohle und pyrophorisches Wismut; wird durch siedendes Wasser und Alkohol nicht zersetzt; wohl aber durch Mineralsäuren und Alkalien (THIBAULT, *Bl.* [3] **31**, 135). — $Mn_3C_{12}O_{12} + 18 H_2O$. Mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser löslicher, als in heißem. Löslich in 800 Tln. heißem Wasser (KA., *A.* **81**, 168). — $Fe_3C_{12}O_{12} + 3 FeO + 9 H_2O$. Mikroskopische Krystalle (KA., *A.* **81**, 167). — $Co_3C_{12}O_{12} + 18 H_2O$. Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem, mehr in heißem Wasser (KA., *A.* **81**, 167). — $Ni_3C_{12}O_{12} + 9 H_2O$. Prismen. Viel leichter löslich als $Ni_3C_{12}O_{12} + 24 H_2O$ (s. u.) (KA., *A.* **81**, 167). — $Ni_3C_{12}O_{12} + 24 H_2O$. Grüner Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (KA., *A.* **81**, 166). — $Pd_3C_{12}O_{12} + 12 NH_3 + 6 H_2O$. Farblose Prismen (KA., *A.* **81**, 164).

Pentamethylester $C_{17}H_{16}O_{12} = HO_2C \cdot C_6(CO_2 \cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Erhitzen von Mellitsäure mit Methylalkohol und überschüssiger konz. Schwefelsäure auf 100° (H. MEYER, *M.* **25**, 1210, 1213). — Nadeln (aus Wasser). F: 141—144°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Geht beim Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 120—125° teilweise in den Hexamethylester (s. u.) über.

Hexamethylester $C_{18}H_{18}O_{12} = C_6(CO_2 \cdot CH_3)_6$. *B.* Beim Erhitzen von Mellitsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 120—125° (H. MEYER, *M.* **25**, 1211). Aus Mellitsäure und Diazomethan in äther. Lösung (v. PECHMANN, *B.* **31**, 502). Aus dem Silbersalz der Mellitsäure und Methyljodid (KRAUT, *Ar.* **160**, 218; *J.* 1862, 281) in Aceton (KRAUT, BUSSE, *A.* **177**, 273). — Nadeln aus verd. Alkohol (v. P.) oder verd. Aceton (M.). F: 187° (KR., B.), 187—188° (v. P.), 182—184° (M.). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1825,6 Cal., bei konstantem Vol.: 1826,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 353).

Hexaäthylester $C_{24}H_{30}O_{12} = C_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_6$. *B.* Bei 96-stdg. Erhitzen von $^1/_2$ g Mellitsäure mit 2 g absol. Äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 183° (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1897; *Ph. Ch.* **66**, 279). Aus mellitsaurem Silber und Äthyljodid (KRAUT, *Ar.* **160**, 218; *J.* **1862**, 281). — Rautenförmige Krystalle. F: 72,5—73° (KRAUT, BUSSE, *A.* **177**, 273). — Liefert beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 175° mellitsaures Ammonium (K., *Ar.* **160**, 219; *J.* **1862**, 281).

Hexachlorid $C_{12}O_6Cl_6 = C_6(COCl)_6$. *B.* Man digeriert Mellitsäure mit etwas überschüssigem PCl_5 und kocht die Flüssigkeit, bis alles gelöst ist (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 13). — Prismatische Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 190° (CLAUS, *B.* **10**, 561). Sublimiert bei 240° in Blättchen (C.). Leicht löslich in Äther (B.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam in HCl und Mellitsäure (B.).

2. δ-Dicarboxymethyl-β-phenyl-pentan-α.α.ε.ε-tetracarbonsäure, α-Phenyl-propan-α.γ.γ-trimalonsäure $C_{18}H_{18}O_{12} = (HO_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CO_2H)_2]_2$.

Pentamethylester $C_{23}H_{28}O_{12} = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot CH_3)_2] \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Man läßt zu einem Gemisch von 132 g Zimtaldehyd und 396 g Malonsäuredimethylester eine Lösung von 23 g Natrium in 250 ccm Methylalkohol unter Kühlung einfließen (MEERWEIN, *A.* **360**, 333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119—120°. Schwer löslich in Äther, Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Verseifung mit konz. Bromwasserstoffsäure β-Carboxymethyl-β'-phenyl-pimelinsäure und 3-Phenyl-cyclohexanon-(5)-essigsäure-(1).

Hexamethylester $C_{24}H_{30}O_{12} = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen des Pentamethylesters der α-Phenyl-propan-α.γ.γ-trimalonsäure (s. o.) mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (M., *A.* **360**, 335). Aus 10 g Cinnamylidenmalonsäure-dimethylester und 12 g Malonsäuredimethylester mit Natriummethylatlösung (M.). — Prismen (aus Äther). F: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

G. Heptacarbonsäure.

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-essigsäure-(2)-malonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_{14} = (HO_2C)_2CH \cdot HC\Big<{C(CO_2H)_2 \atop C(CO_2H)_2}\Big>CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2.4-Dichlor-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dichloressigsäure-(2)-[chlormalonsäure]-(4)-heptaäthylester $C_{27}H_{35}O_{14}Cl_5 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CCl \cdot ClC\Big<{C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \atop C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2}\Big>CCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in geschmolzenen Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° (s. u.) bei 130—150°, neben 1.3-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-bis-[dichloressigsäure]-(2.4)-tetraäthylester; man trennt die beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus hochsiedendem Petroläther (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 402, 422). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther.

2.4-Dibrom-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dibromessigsäure-(2)-[brommalonsäure]-(4)-heptaäthylester $C_{27}H_{35}O_{14}Br_5 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CBr \cdot BrC\Big<{C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \atop C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2}\Big>CBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintropfen von Brom in eine Lösung des Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylesters vom Schmelzpunkt 103° in siedendem Eisessig (G., W., SCH., *J. pr.* [2] **80**, 403, 427). — Prismen (aus Eisessig). F: 215—217°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

H. Oktacarbonsäuren.

Oktacarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_{16}$.

1. ***Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)*** $C_{14}H_{12}O_{16} = (HO_2C)_2CH \cdot HC\Big<{C(CO_2H)_2 \atop C(CO_2H)_2}\Big>CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (vgl. No. 2).

Oktamethylester $C_{22}H_{28}O_{16} = (CH_3 \cdot O_2C)_4C_4H_2[CH(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Stehen des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetramethylesters (Bd. II, S. 876) in wasserfreiem Äther in Gegenwart von Piperidin (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 448). — Prismen (aus Nitrobenzol oder Cumol). F: 221—222°. Sehr wenig löslich in Chloroform, Eisessig, Äther und Alkohol.

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° $C_{30}H_{44}O_{16} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_4C_4H_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch längere Einw. von 1 Mol.-Gew. Piperidin auf 16 Mol.-Gew. α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 876) in Benzol (GUTHZEIT, *B.* **34**, 675). — *Darst.* Man läßt 30 g α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester in 25 ccm Äther und 25 Tropfen Piperidin 7 Wochen stehen und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 412). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin (REINISCH, *J. pr.* [2] **80**, 413). F: 103° (G., W., SCH.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther (G., W., SCH.). Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure (G., W., SCH.). — Geht beim Stehen mit Piperidin in Benzollösung in den isomeren Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3 oder 1.1.2.2)-dimalonsäure-(2.4 oder 3.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 87—88° (S. 1012) über (G., W., SCH.). Wird durch Erhitzen unter 11 mm Druck selbst bis auf 260° nicht verändert (G., W., SCH.). Verhält sich wie eine gesättigte Verbindung und zeigt keine Enolreaktionen (G., W., SCH.). Liefert mit Chlor unter CO_2- und HCl-Entwicklung 2.4-Dichlor-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dichloressigsäure-(2)-[chlormalonsäure]-(4)-heptaäthylester (s. o.) und 1.3-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-bis-[dichloressigsäure]-(2.4)-tetraäthylester (S. 993) (G., W., SCH.). Gibt mit Brom in siedendem Chloroform Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-malonsäure-(4)-brommalonsäure-(2)-oktaäthylester und Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-bis-[brommalonsäure]-(2.4)-oktaäthylester (S. 1012), in siedendem Eisessig 2.4-Dibrom-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dibromessigsäure-(2)-[brommalonsäure]-(4)-heptaäthylester (s. o.) (G., W., SCH.). Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure unter CO_2-Abspaltung in zwei Formen der

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 197—198° und vom Schmelzpunkt 234° (S. 993) übergeführt (G., W., SCH.). Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge Glutaconsäure (G., W., SCH.). Gibt bei der Einw. von Natriumäthylatlösung die Natriumverbindung des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters (G., W., SCH.). Gibt mit alkoh. Ammoniak Malonamid und Aminoäthylen-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 787) (G., W., SCH.). Mit Zink und siedendem Äthyljodid entsteht α.γ-Dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylester und Diäthylmalonsäure-diäthylester (G., W., SCH.). Beim Erhitzen mit Anilin erhält man Malonsäuredianilid und Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid (Syst. No. 1654) (G., W., SCH.).

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-malonsäure-(4)-brommalonsäure-(2)-oktaäthylester $C_{30}H_{43}O_{16}Br = (C_2H_5 \cdot O_2C)_4C_4H_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2] \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintropfen von Brom in eine siedende Lösung des Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylesters vom Schmelzpunkt 103° in Chloroform im Sonnenlicht (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 403, 424). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 78—80°. — Liefert mit Zinkstaub in Eisessig den Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester zurück.

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-bis-[brommalonsäure]-(2.4)-oktaäthylester $C_{30}H_{42}O_{16}Br_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_4C_4H_2[CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei 9-stdg. Einw. von überschüssigem Brom auf die siedende Lösung des Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylesters vom Schmelzpunkt 103° in siedendem Chloroform im zerstreuten Tageslicht (G., W., SCH., *J. pr.* [2] **80**, 403, 426). — Prismen (aus Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, kaltem Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Reduktion den Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester zurück.

2. ***Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3 oder 1.1.2.2)-dimalonsäure-(2.4 oder 3.4)*** $C_{14}H_{12}O_{16} = (HO_2C)_2CH \cdot HC{<}{}^{C(CO_2H)_2}_{C(CO_2H)_2}{>}CH \cdot CH(CO_2H)_2$ oder $(HO_2C)_2C{<}{}^{CH[CH(CO_2H)_2]}_{C(CO_2H)_2}{>}CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (vgl. No. 1).

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3 oder 1.1.2.2)-dimalonsäure-(2.4 oder 3.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 87—88° $C_{30}H_{44}O_{16} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_4C_4H_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Neben Malonsäurediäthylester, beim Stehenlassen der Benzollösung des Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylesters vom Schmelzpunkt 103° mit Piperidin (GUTHZEIT, *B.* **34**, 676; GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 429). — Tafeln (aus Äther). F: 87—88° (G., W., SCH.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol (G., W., SCH.). — Verhält sich wie eine gesättigte Verbindung und zeigt keine Enolreaktionen (G., W., SCH.). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3 oder 1.2)-diessigsäure-(2.4 oder 3.4) vom Schmelzpunkt 184° (S. 994) (G., W., SCH.). Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge Glutaconsäure, bei der Einw. von Natriumäthylat α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (G., W., SCH.).

Register für den neunten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

C.

D.

*Di- siehe auch **Bi-** und **Bis-***

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- *siehe auch* ***Bi-*** *und* ***Bis-***

I.

J.

N.

O.

U.

V.

X.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite 217 Zeile 6 v. u. statt: „Chlorid $(CH_3)_3C\cdot CH:CH_2$" lies: „Chlorid $(CH_3)_3C\cdot CCl:CH_2$".
„ 271 „ 18 v. u. statt: „*B.* **37**, 571" lies: „*B.* **38**, 571".
„ 408 „ 1 v. o. statt: „**Methyl-[ζ-jod-hexyl]-**" lies: „**Äthyl-[ζ-jod-hexyl]-**".
„ 728 „ 8 v. o. statt: „Kp_{27}: 99°" lies: „Kp_{27}: 49°".

Zu Band II.

Seite 388 Zeile 6 v. o. statt: „$C_{39}H_{73}O_8I_4$" lies: „$C_{39}H_{73}O_8I_4P$".
„ 464 „ 5 v. u. statt: „*B.* **23**, 3532" lies: „*B.* **23**, 2532".
„ 671 „ 5 v. u. ist zu streichen.
„ 671 „ 1 v. u. vor: „Gibt bei . . ." schalte ein: „Bei der Einw. von Natriumäthylat entsteht Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (W.)."
„ 758 „ 23 v. o. nach: „Kalilauge" schalte ein: „und Destillieren der erhaltenen Säure unter gewöhnlichem Druck".
„ 758 „ 12 v. u. nach: „lauge" schalte ein: „und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 180—220°".
„ 820 „ 18 v. o. statt: „Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester" lies: „Cyclopentanon - (3) - dicarbonsäure - (1.2) - diäthylester (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 575)".

Zu Band III.

Seite 95 Zeile 11 v. u. statt: „Kp_{700}" lies: „Kp".
„ 486 „ 23 v. o. statt: „*Ph. Ch.* **47**" lies: „*Ph. Ch.* **49**".
„ 708 „ 15 v. u. nach: „(Syst. No. 894)" schalte ein: „oder von Isolauronsäure (Syst. No. 1285)".
„ 708 „ 14 v. u. nach: „BLANC, *Bl.* [3] **19**, 534;" schalte ein: „**21**, 844;".
„ 918 Spalte 3 statt: „Methylisovaleriansäure-äthylester 719" lies: „Methylisobutyrylvaleriansäure-äthylester 719".

Zu Band IV.

Seite 371 Zeile 3 bis 4 v. o. zwischen e) und f) schalte ein:
„Derivat, welches durch Kuppelung der Aminogruppe mit einer Oxocarbonsäure hervorgeht.

β-[Carbäthoxymethyl-imino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[Carbäthoxymethyl-amino]-crotonsäure-äthylester** $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. Bd. III, S. 656, Zeile 9 v. u.".

Zu Band V.

Seite 75 Zeile 4 v. o. statt: „98—100°" lies: „ca. 100°".
„ 76 „ 5 v. o. hinter: „Druckrohr" schalte ein: „und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali".
„ 198 „ 18 v. u. statt: „A. **24**" lies: „*R.* **24**".

Seite 609 Zeile 26 v. o. statt: „2-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(4')" lies: „4'-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(2)".
„ 612 „ 20 v. u. statt: „Kp_{317}: 307°" lies: „Kp_{737}: 307°".
„ 653 „ 9 v. u. statt: „Kp_{750}" lies: „Kp_{570}".
„ 712 „ 15 v. o. hinter: „5-Methyl-3.3-diphenyl-phthalid" schalte ein: „α-Oxy-2-methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(5)".
„ 712 „ 16 v. o. statt: „3.3-Dimethyl-phthalid-carbonsäure-(5)" lies: „3.3-Diphenyl-phthalid-carbonsäure-(5)".

Zu Band VI.

Seite 335, zwischen Zeile 2 und 3 v. o. schalte ein: „**Bis-[4-brom-phenyl]-disulfoxyd, 4.4'-Dibrom-diphenyldisulfoxyd** $C_{12}H_8O_2Br_2S_2$ = $C_6H_4Br \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Entsteht neben 4-Brom-benzolsulfonsäure aus 4-Brom-benzolsulfinsäure durch Einw. von Wasser (KÖNIG, *H.* **16**, 546; KNOEVENAGEL, POLACK, *B.* **41**, 3328) oder aus dem Anhydrid der 4-Brom-benzolsulfinsäure $C_6H_4Br \cdot SO \cdot O \cdot SO \cdot C_6H_4Br$ durch längeres Aufbewahren (KN., P.). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 155,5° (KN., P.)".
„ 494 Zeile 5 v. u. statt: „6-Oxy-2.5-dimethyl-benzoesäure" lies: „6 oder 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzoesäure".
„ 495 „ 1 v. o. statt: „x-Nitro-" lies: „5-Nitro-".
„ 498, zwischen Zeile 28 und 29 v. o. schalte ein: „**Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-disulfoxyd, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyldisulfoxyd** $C_{16}H_{18}O_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben p-Xylol-eso-sulfonsäure aus p-Xylol-eso-sulfinsäure bei 3-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 120—130° oder aus dem Anhydrid der p-Xylol-eso-sulfinsäure bei mehrstündigem Stehen im Vakuum-exsiccator (KNOEVENAGEL, POLACK, *B.* **41**, 3327). — Täfelchen (aus heißem Alkohol). F: 70—72°."
„ 534 Zeile 4 v. o. nach: „(VONGERICHTEN, *B.* **10**, 1250; **11**, 364)" schalte ein: „sowie Trithymylphosphat (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 16; *Z.* **1869**, 44)".
„ 548 „ 16 v. o. statt: „magnesiumchlorid" lies: „magnesiumbromid".
„ 594 „ 28 v. u. statt: „*A.* **245**, 245" lies: „*Ar.* **245**, 245".
„ 789 „ 12 v. o. streiche die Worte: „fast quantitativ bei 24-stdg. Stehen in der Kälte (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 189)".
„ 958 „ 28 v. u. statt: „4-Oxy-3-methoxymethyl-1-propenyl-benzol" lies: „4-Oxy-3-methoxymethoxy-1-propenyl-benzol".
„ 995 „ 24 v. o. schalte ein: „Aus 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 2 Mol.-Gew. Phenol in Gegenwart von sehr verd. Salzsäure (NOELTING, HERZBERG, *Ch. Z.* **16**, 185; CARO, *B.* **25**, 947)."
„ 1010 „ 27–26 v. u. statt: „3.3'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')" lies: „4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')".

Zu Band VII.

Seite 96 Zeile 6 v. o. statt: „*Ch. Z.* **29**, 1913" lies: „*Ch. Z.* **29**, 1313".
„ 109 „ 7 v. o. statt: „*Z.* **1868**, 674" lies: „*Z.* **1868**, 647".
„ 292 „ 11 v. u. statt: „mit Natronlauge (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 182) oder Sodalösung (FORRER, *B.* **17**, 982)" lies: „mit Sodalösung (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 180; FORRER, *B.* **17**, 982), neben α.β-Dioxy-hydrozimtsäure (ER., LIPP)".
„ 311 „ 2 v. o. hinter: „Aluminiumchlorid" füge zu: „erhält man das Rohoxim; dieses liefert bei der Behandlung mit HCl in absol.-äther. Lösung die syn.-Form".
„ 351 „ 25 v. o. statt: „*B.* **20**" lies: „*B.* **17**".
„ 392 „ 21 v. o. statt: „Benzalaceton" lies: „ms-Benzal-acetylaceton".
„ 402 „ 10 v. o. statt: „-α-naphthyl-keton" lies: „-β-naphthyl-keton".
„ 421 „ 12—13 v. o. der Satz: „Aus 2.4.6-Trichlor-benzoesäure durch Erhitzen mit Benzol und PCl_5 (M., *R.* **26**, 279)" ist zu streichen.

Seite 533 Zeile 11 v. u. statt: „4-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)" lies: „4'-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)".
„ 547 „ 15 v. o. statt „574" lies: „579". Nach diesem Zitat füge hinzu: „Bei der Verseifung des γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan-β-carbonsäure-phenylesters (Syst. No. 1307) mit siedendem alkoh. Kali (K., H., *Am.* **34**, 574)."
„ 548 „ 29 v. u. zwischen „mit Benzoylchlorid" und „in Gegenwart von" schiebe ein: „zuerst".
„ 674 „ 11 v. o. statt: „135°" lies: „153°".
„ 703 „ 19 v. u. statt: ***„Methylindon"*** lies: ***„Oxy-methyl-indon"***.

Zu Band VIII.

Seite 3 Zeile 14 v. u. nach: „neben" schalte ein: „dem Äthylester der" und statt: „schmelzender" lies „schmelzenden".
„ 158 „ 14 v. u. statt: „phenon-carbonsäure-(2)" lies: „phenon-carbonsäure-(3)".
„ 238 vor Zeile 8 v. o. schalte ein: „**5-Chlor-2-oxy-benzochinon-(1.4), 5-Chlor-2-oxy-chinon** $C_6H_3O_3Cl = OC<{CH:C(OH) \atop CCl=CH}>CO$. *B.* Bei kurzem Stehen einer Lösung von 3.6-Dichlor-chinon-dimalonester-(2.5) (Syst. No. 1392) in überschüssiger verd. Natronlauge (STIEGLITZ, *Am.* **13**, 40). — Dunkelrote Platten (aus Aceton oder Alkohol). Sublimiert unter geringer Zersetzung, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther. Leicht löslich in Alkalien."
„ 333 „ 26 v. u. hinter: „*R. A. L.* [5] **17**" schalte ein: „II".
„ 580 Spalte 3 bei Anisaldehyd statt: „43, 67; vgl. 596" lies: „43, 67, vgl. 616".
„ 585 „ 2 vor: „Carvacrotinaldehyd 125" schalte ein: „Carminon 297".
„ 596 „ 1 bei Methoxybenzaldehyd statt: „43, 59, 67, vgl. 580" lies: „43, 59, 67, vgl. 616".

Zu Band IX.

Seite 17 Zeile 3 v. o. statt: „1-Methyl-" lies: „2-Methyl-".
„ 307 „ 9 v. u. statt: „$C_6H_5 \cdot C<{C \cdot O \atop N}>C \cdot CH_3$" lies: „$C_6H_5 \cdot C<{N \cdot O \atop N}>C \cdot CH_3$".
„ 343 „ 21 v. u. statt: „COHEN" lies: „COHN".
„ 442 „ 11 v. o. statt: 228°" lies: „242°".
„ 442 „ 17 v. u. statt: „Syst. No. 942" lies: „S. 692".
„ 449 „ 13 v. u. statt: „Phenylessigsäure" lies: Phenylchloressigsäure.
„ 566 „ 27 v. o. statt: „160°" lies: „170°".
„ 611 „ 3 v. u. statt: „β-Truxillin (Isococamin, Syst. No. 3326)" lies: „Truxillin (Syst. No. 3326)".
„ 612 „ 2 v. o. statt: „β-Truxinsäure" lies: „β-Cocasäure".